

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

ANÀLISI D'UN ACCIDENT GREU EN UNA REFINERIA



Memòria i Annexos

Autor:	Òscar Arumí Arderiu
Director:	Joaquim Casal Fàbrega
Convocatòria:	Febrer 2020

Resum

En aquest projecte s'estudia l'accident que va tenir lloc a la refineria *McKee* de la companyia *Valero*, l'any 2007 a Texas. Dins d'aquest estudi, es troba l'anàlisi de la seqüència dels fets, l'estudi de cada fenomen en particular i per últim, la modelització de les quatre parts més importants de l'accident: el doll de foc principal, el col·lapse del rack de les canonades de gasoil, l'incendi de bassal i la dispersió del núvol de clor.

En els dos incendis (doll de foc i incendi de bassal) s'han calculat les dimensions de les flames utilitzant diferents models matemàtics i s'han comparat amb les dades obtingudes a partir de les imatges de l'accident. Per als dos casos, la falta d'informació clara ha estat el principal obstacle per poder obtenir resultats precisos de les dimensions de les flames.

Pel col·lapse del rack de les canonades s'ha aproximat el seu temps de col·lapse a partir de valors de fluxos de calor experimentals, i per a la dispersió de clor s'ha modelitzat el seu abast utilitzant el software *Aloha*.

Finalment s'ha determinat que per al doll de foc, per pràcticament tots els diàmetres d'orifici estudiats, la longitud de les seves flames és suficient com per arribar fins al rack de canonades. El rack va col·lapsar en menys de 5 min. L'incendi de bassal va tenir una alçada d'uns 27,5 m, tot i que no s'ha pogut obtenir un resultat similar a partir dels models, degut a la falta d'informació. La fuga de clor va generar un núvol altament tòxic d'aquest gas perjudicial per als éssers humans, de més de 10 km de longitud.

Resumen

En este proyecto se estudia el accidente que tuvo lugar en la refinería *McKee* de la compañía *Valero*, el año 2007 en Texas. Dentro de este estudio, se encuentra el análisis de la secuencia de los hechos, el estudio de cada fenómeno en particular i por último, la modelización de las cuatro partes más importantes del accidente: el dardo de fuego principal, el colapso del rack de las tuberías de gasoil, el incendio de charco y la dispersión de la nube de cloro.

En los dos incendios (dardo de fuego y incendio de charco) se han calculado las dimensiones de las llamas utilizando diferentes modelos matemáticos i se han comparado con los datos obtenidos a partir de las imágenes del accidente. Para los dos casos, la falta de información clara ha sido el principal obstáculo para poder obtener resultados precisos de las dimensiones de las llamas.

Para el colapso del rack de las tuberías se ha aproximado su tiempo de colapso a partir de valores de flujos de calor experimentales, y para la dispersión de cloro se ha modelizado su abasto utilizando el software *Aloha*.

Finalmente se ha determinado que, para el dardo de fuego, para prácticamente todos los diámetros del orificio estudiados, la longitud de sus llamas es suficiente como para llegar hasta el rack de las tuberías. El rack colapsó en menos de 5 minutos. El incendio de charco tuvo una altura de unos 27,5 m, aunque no se ha podido obtener un resultado similar a partir de los modelos utilizados, debido a la falta de información. La fuga de cloro generó una nube altamente tóxica de este gas para los seres humanos, de más de 10 km de longitud.

Abstract

In this project, the accident that took place in the *McKee* refinery from the *Valero* company in 2007 is studied. Within this project, there are the analysis of the sequence of the facts, the study of each phenomenon and finally, the collapse of the pipe's rack that contained gasoil, the pool fire resulting from the leak of gasoil and the chlorine dispersion.

In the analysis of the two fires (jet fire and the pool fire) the dimensions of the flames have been calculated using different mathematic models, and it has been compared with the data obtained from the images of the accident. For both cases, the lack of clear information has been the main obstacle in obtaining accurate results of the dimensions of the flames.

For the collapse of the pipe's rack, the time of the collapse time has been approximated from the experimental heat flow data, and for the chlorine dispersion the range has been modeled using the software *Aloha*.

Finally, it has been determined that, for the jet fire, each orifice that was studied had a diameter sufficient to allow the pipe rack to be reached by the flames. Also, that the pipe's rack collapsed in fewer than 5 minutes from the time that the fire first started. The pool fire had a height of about 27,5 m, however, a similar result has not been obtained from the models because of the lack of information. The chlorine escape generated a highly toxic cloud of this gas, that was harmful for humans. This cloud was more than 10 km in length.



Agraïments

En primer lloc vull agrair l'ajuda del meu tutor, Dr. Joaquim Casal. Des de l'inici del projecte m'ha ajudat a tirar-lo endavant aconsellant-me i ajudant-me amb la cerca bibliogràfica.

També voldria agrair l'ajuda que m'han donat la Laura i en Michael en la revisió formal de la memòria.

Moltes gràcies especialment a la Tània per ajudar-me en tot el possible i per donar-me suport en el transcurs tant del projecte com de la universitat, així com per la revisió d'alguns aspectes tècnics del projecte.

Finalment voldria agrair tot el suport que m'ha donat la meva família durant el transcurs d'aquests últims anys que he passat a la universitat.

Glossari

API	American Petroleum Institute
BLEVE	Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion
CERTEC	Centre d'Estudis de Risc Tecnològic
CSB	U.S. Chemical Safety and hazard investigation Board
DAGO	DeAsphalt GasOil
GLP	Gas Liqueat de Petroli
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PDA	Propane DeAsphalting
PHA	Process Hazard Analysis
RBPS	Risk-Based Performance Standards
A_{or}	Àrea de l'orifici (m^2)
C_{st-vol}	Fracció volumètrica de combustible en la mescla estequiomètrica de combustió (-)
$C_{st-mass}$	Fracció màssica del combustible en la mescla estequiomètrica de combustió (-)
c_p	Calor específica ($kJ\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$)
D	Diàmetre de l'incendi de basal (m)
D_{eq}	Diàmetre d'equilibri del basal (m)
D'	Diàmetre del basal desplaçat pel vent (m)
d_j	diàmetre del doll expandit (m)
d_{or}	Diàmetre de l'orifici de sortida (m)
d_s	Diàmetre efectiu de l'orifici (m)

G	Cabal d'alimentació de l'incendi de basal (kg s^{-1})
g	Acceleració de la gravetat (m s^{-2})
H	Alçada de les flames (m)
ΔH_c	Calor de combustió (kJ kg^{-1})
Δh_v	Calor de vaporització a la temperatura d'ebullició (kJ kg^{-1})
L	Longitud de les flames (m)
L_b	Distància entre el centre de l'orifici de sortida del doll fins al final de les flames (m)
M_a	Massa molecular de l'aire (g mol^{-1})
M_j	Nombre de Mach (-)
M_v	Massa molecular del propà (g mol^{-1})
m	Velocitat de combustió ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$)
m_{hole}	Cabal màssic de la fuga (kg s^{-1})
P_0	Pressió atmosfèrica (N m^{-2})
P_{cont}	Pressió a l'interior del tanc (N m^{-2})
P_{or}	Pressió estàtica a l'orifici (N m^{-2})
Q	Cabal volumètric ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Q_{abs}	Calor absorbida (kJ)
Q_{cedida}	Calor cedida (kJ s^{-1})
R	Constant dels gasos ideals ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds (-)
R_{iLb0}	Nombre de Richardson (-)
R_w	Quocient entre la velocitat del vent i la del doll a la sortida de l'orifici (-)

S	Distància entre l'orifici de sortida del combustible i l'inici de la flama (lift-off) (m)
T_a	Temperatura ambient (K)
T_{cont}	Temperatura a l'interior del tanc (K)
T_j	Temperatura del doll a la sortida de l'orifici (K)
ΔT	Increment de temperatura (K)
ΔT_{ln}	Increment de temperatura logarítmic (K)
t	Temps (s)
t_{eq}	Temps necessari per obtenir un basal del diàmetre d'equilibri (s)
U	Coefficient de transmissió de calor (kW m ⁻² °C ⁻¹)
u_{av}	Velocitat mitjana del doll de foc (m s ⁻¹)
u_j	Velocitat del doll a la sortida de l'orifici (m s ⁻¹)
u_w	Velocitat del vent (m s ⁻¹)
y	Velocitat de combustió (m s ⁻¹)
Z	Factor de compressibilitat dels gasos (-)
α	Angle que forma la flama amb l'orifici (°)
γ	Quocient de les calors específiques del combustible (-)
θ_{jv}	Angle que forma l'eix de l'orifici amb la direcció del vent (°)
μ	Viscositat dinàmica (N m ⁻² s ⁻¹)
ρ_a	Densitat de l'aire (kg m ⁻³)
ρ_j	Densitat del combustible gasós a la sortida de l'orifici (kg m ⁻³)
ρ_l	Densitat del combustible líquid (kg m ⁻³)
v	Cabal de la fuga de l'incendi de basal (m ³ s ⁻¹)



Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VI
1. PREFACI	1
1.2. Origen del treball	1
1.3. Motivació	1
2. INTRODUCCIÓ	3
2.1. Objectius del treball.....	3
2.2. Abast del treball.....	3
2.3. Risc	4
2.4. Accidents greus.....	6
2.4.1. Classificació dels accidents	6
2.5. Incendis.....	10
2.6. Refineria McKee.....	15
2.7. Propane Deasphalting (PDA) Unit	15
3. L'ACCIDENT	17
3.1. Seqüència dels fets	17
3.2. Causes de l'accident	21
3.2.1. Causes principals.....	21
3.2.2. Causes secundàries	21
3.3. Recomanacions i noves mesures de seguretat.....	21
3.3.1. Recomanacions de l'American Petroleum Institute (API)	21
3.3.2. Recomanacions de Valero Energy Corporation.....	22
3.3.3. Refineria Valero-McKee	22
4. MODELITZACIÓ DE L'ACCIDENT	23
4.1. Modelització del doll de foc	23
4.1.1. Modelització sense tenir en compte els efectes del vent	23
4.1.2. Modelització tenint en compte els efectes del vent	25

4.1.3. Model conservador	31
4.2. Col·lapse del rack de canonades.....	36
4.3. Modelització de l'incendi de basal.....	42
4.4. Dispersió del núvol de clor.....	50
5. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	53
CONCLUSIONS	55
ANÀLISI ECONÒMICA	57
BIBLIOGRAFIA	59



1. Prefaci

L'anàlisi d'accidents és una eina fonamental per evitar-los. Si es poden conèixer i estudiar les circumstàncies que han donat a lloc l'accident, es poden prendre mesures per intentar evitar-les en un futur i fer canvis en el disseny de les diferents operacions per tal que es puguin operar d'una forma més segura. Una part important de l'anàlisi dels accidents greus en les indústries, i en concret les indústries químiques, és la modelització i l'estudi dels diferents fenòmens que s'hi poden veure implicats. Coneixent les dimensions o l'abast teòric d'aquests diferents fenòmens es poden ajustar les distàncies entre operacions que podrien ser potencialment perilloses les unes per les altres o modificar alguns aspectes d'aquestes operacions per tal que puguin operar en espais més reduïts.

Tot i això, no sempre és fàcil obtenir dades precises del moment en què es produeixen els accidents. Un altre gran problema que presenten aquests tipus d'anàlisis és la desconexió de en quin moment es produirà l'accident. La majoria d'aquests fenòmens tenen comportaments diversos en funció de les condicions meteorològiques, la temperatura, etc. Això fa que sigui molt difícil predir amb exactitud el comportament dels fenòmens, i per tant, les seves magnituds i/o abasts.

1.2. Origen del treball

L'origen d'aquest treball és el de poder estudiar els fenòmens implicats en l'accident de la refineria *McKee de Valero* i poder aplicar les modelitzacions dels diferents fenòmens basats en un accident real de l'any 2007. D'aquesta forma és possible comparar els resultats obtinguts a partir dels models amb els resultats reals, que van ser conseqüència de l'accident.

A partir de les dades obtingudes de l'informe oficial de l'agència *CSB* es poden comparar diferents models per a cada part de l'accident i, obtinguts els resultats de les magnituds de cada fenomen, es poden comparar amb l'impacte real de cada un d'ells.

1.3. Motivació

L'elecció d'aquest treball ha estat per aprofundir en un tema que es toca molt per sobre durant el grau d'enginyeria química, la modelització d'accidents greus en les indústries. Realitzar aquest treball ha sigut un repte interessant, sobretot quan per falta d'informació clara s'ha hagut d'obtenir aquesta a partir d'imatges de l'informe oficial de l'accident, plantejant la modelització, moltes vegades, des del final cap al principi.



2. Introducció

En aquest treball s'ha estudiat la seqüència dels fets i les causes que van provocar l'accident de la refineria *Mc Kee* de *Valero* l'any 2007, així com les mesures que es van prendre per tal d'evitar aquest tipus d'accidents en un futur. També s'ha estudiat els principals fenòmens involucrats en els accidents greus, així com el concepte de risc i d'anàlisi d'accidents.

En la part més pràctica del projecte s'ha modelitzat les dimensions de les flames del doll de foc i de l'incendi de bassal, així com la dispersió del núvol de clor. Dins d'aquesta part, també s'ha aproximat el temps el temps de col·lapse de l'estructura que suportava una sèrie de canonades.

2.1. Objectius del treball

1. Estudiar la seqüència de fets, els efectes i les conseqüències de l'accident de la refineria Valero a l'any 2007.
2. Comparar diferents models de l'abast del doll de foc i contrastar-los amb la informació real del doll de foc de l'accident.
3. Aproximar el temps de col·lapse del rack de canonades causat per l'impacte del doll de foc sobre aquest.
4. Calcular les dimensions de l'incendi de bassal a partir de la informació disponible i comparar-les amb les dimensions reals de l'accident.
5. Modelitzar la dispersió de clor obtenint el perfil de concentracions i l'abast d'aquest.

2.2. Abast del treball

L'anàlisi complet d'un accident és un estudi molt ampli, principalment per la complexitat dels fenòmens que hi solen estar implicats i per la manca general d'informació que hi sol haver.

Aquest projecte es centre en l'estudi de l'abast i dimensions dels quatre principals accidents provocats en efecte dominó: el doll de foc principal, el col·lapse del rack de canonades, l'incendi de bassal provocat per el material inflamable que circulava per aquestes canonades, i finalment, la dispersió de clor causada per l'impacte de la radiació tèrmica dels accidents anteriors sobre tres tancs d'emmagatzematge de clor.

2.3. Risc

El risc és un concepte àmpliament utilitzat en una gran varietat d'àmbits. Tot i això, és necessari una definició específica de risc quan s'usa en l'àmbit d'anàlisi d'accidents, com: una mesura de les lesions humanes, danys al mediambientals o pèrdues econòmiques en termes de probabilitat que succeeixi un accident i magnitud de les pèrdues o danys.

Per poder fer una avaluació del risc, s'ha d'establir, en primer lloc, una definició que permeti quantificar-lo. El risc es defineix com el producte de la freqüència amb què pot ocórrer un succés per la magnitud de les seves probables conseqüències.[1]

$$\text{Risc} = \text{freqüència} \cdot \text{magnitud de les conseqüències} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

El concepte de risc s'ha de distingir del de perill (condició física o química que pot causar potencials danys a persones, propietats o al medi ambient) en que aquest no té en compte la freqüència dels successos.

Tot i la conveniència de la definició de risc, aquesta també crea una sèrie de dificultats. La primera d'elles és establir les unitats en què es mesura el risc, ja que no en tots els casos es pot mesurar en morts o unitats de diners per unitat de temps. Les conseqüències dels accidents també poden ser danys en persones sense arribar a causar la mort, o danys en el medi ambient o pèrdues materials. D'altra banda, moltes vegades també és difícil l'estimació de la freqüència amb la que passen certs tipus d'accidents, i la magnitud de les seves conseqüències; degut a això, els resultats obtinguts sempre seran estimacions.

En les activitats industrials, el risc es classifica en 3 grans grups:

- **Risc convencional:** Aquells riscos associats a activitats o equipaments que es troben a la majoria de les indústries (per ex., electrocució).
- **Risc específic:** Risc associat al maneig o a la utilització de substàncies que es poden considerar perilloses per la seva naturalesa o propietats (substàncies tòxiques o radioactives).
- **Risc greu:** Risc associat a accidents excepcionals i situacions en que les seves conseqüències poden ser especialment severes, es poden alliberar grans quantitats d'energia o substàncies perilloses durant períodes curts de temps.

L'anàlisi de riscos s'utilitza àmpliament a la indústria per analitzar i valorar el risc associat a una instal·lació o activitat industrial o al transport de materials perillosos, permetent crear processos més segurs i efectius.

Per poder analitzar el risc associat a una activitat cal respondre a les següents preguntes:

- Què pot anar malament?
- Quant dolentes poden ser les seves conseqüències?
- Quant sovint pot passar?

Una de les formes d'aconseguir una gestió més eficient dels accidents en les indústries és seguir les indicacions *Risk-Based Performance Standards (RBPS)* els tres principals factors de les quals són[2]:

- Un coneixement suficient del risc associat de cada procés que es vol analitzar.
- El nivell de demanda per cada activitat de seguretat del procés comparat amb els recursos disponibles de la indústria.
- La cultura de seguretat del procés en el que s'implementaran les noves mesures de seguretat.

En la figura 2.1 es mostra un esquema amb els grans blocs en què es basa l'estudi RBPS i els pilars dins de cada bloc.

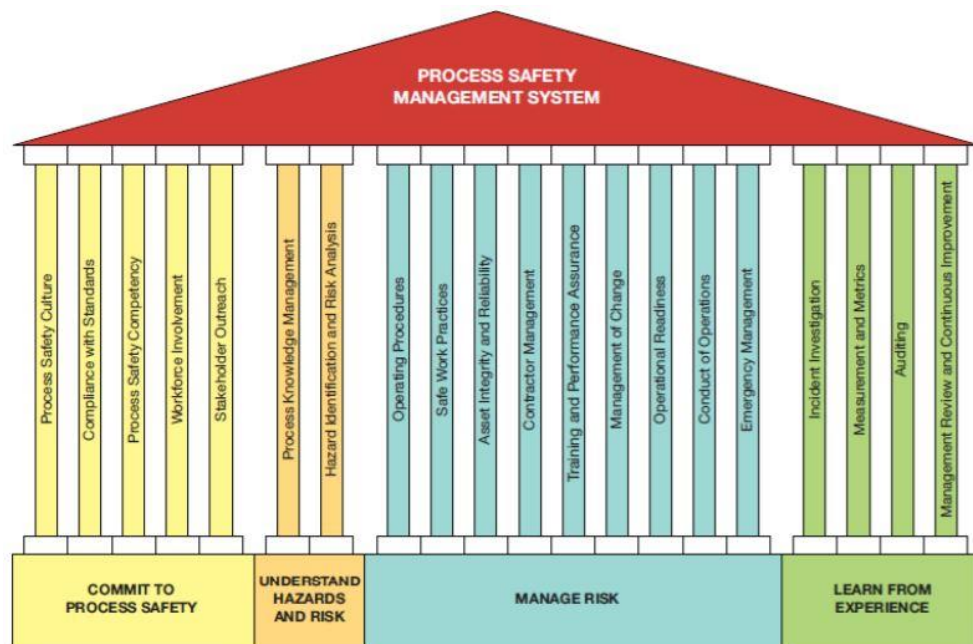


Figura 2.1. Esquema dels elements que contribueixen a l'estudi RBPS (Font: [2])

En el primer bloc ("commit to process safety"), es troba el lideratge del projecte. Si el lideratge és bo, els treballadors també ho seran. Els treballadors que estan convençuts que el lideratge està compromès amb la seguretat, tendeixen a fer les coses bé, tal com toca i en el seu temps.

En el segon bloc (“understand hazards and risk”) es troba la comprensió i enteniment dels perills i riscos dels processos. Les indústries que fan servir informacions d’anàlisi de riscos i perills per planificar i desenvolupar processos més segurs solen tenir més èxit a llarg termini.

En el tercer bloc (“managing risk”) es troba la gestió de riscos. La gestió de riscos ajuda a les companyies a gestionar els sistemes que mantenen sense accidents les instal·lacions, centrant-se en la operació prudent dels processos, canviant algunes parts del procés per assegurar que el risc es mantingui dins d’unes toleràncies establertes per a cada procés, i preparant i gestionant accidents que puguin ocórrer.

En el quart bloc (“learning from experience”) es troba l’aprenentatge de l’experiència. Aquest bloc involucra la monitorització i anàlisi d’informació tant interna a la indústria com externa. La millor forma d’aprendre de l’experiència és aplicar les millors pràctiques per fer l’ús més eficient dels recursos disponibles, corregir deficiències donades per accidents interns i propers, i aplicar les lliçons apreses d’altres indústries. [2]

2.4. Accidents greus

Els accidents greus són successos com una gran emissió d’energia o materials peril·losos, foc o explosions resultants del descontrol d’un equipament durant la seva operació, provocant greus perills en la salut de les persones, medi ambient o el propi establiment. Aquests accidents poden ocórrer tant dins de les instal·lacions industrials, com durant el transport, per exemple accidents que involucren trens de càrrega o camions.

Els accidents greus estan associats a un o més dels següents fenòmens peril·losos:

- Fenòmens tèrmics: fluxos de calor
- Fenòmens mecànics: ona de pressió i explosió de fragments
- Fenòmens químics: fuites de materials tòxics

2.4.1. Classificació dels accidents

Els accidents greus estan relacionats amb explosions, incendis o dispersions de materials peril·losos a l’atmosfera. Aquests accidents poden involucrar un o més d’aquests fenòmens: un incendi pot provocar una explosió i aquesta explosió pot provocar una fuga d’un material tòxic a l’atmosfera.

Els incendis es poden classificar seguint el següent esquema:

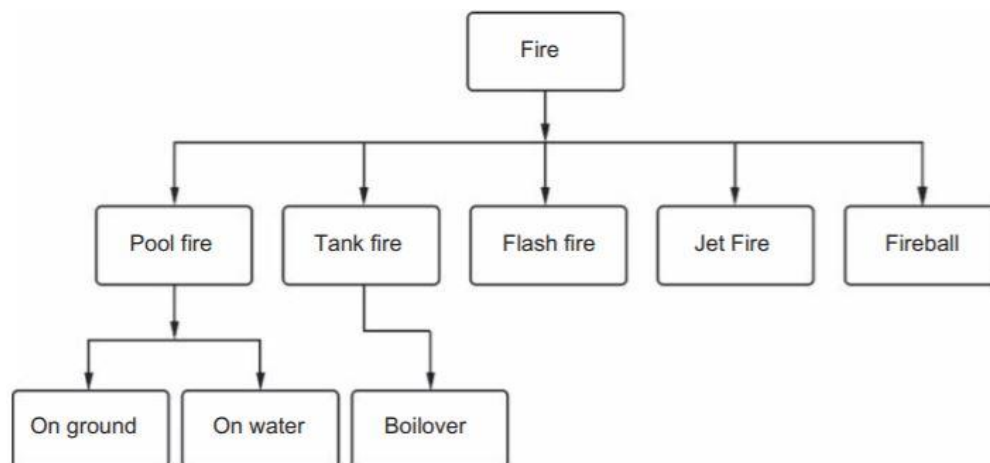


Figura 2.2. Esquema dels tipus d'incendis (font: [1])

L'explicació de cada tipus d'incendi està detallat a l'apartat 2.5 *Incendis*

Les explosions, dins els accidents greus estan relacionats amb fenòmens mecànics. Les explosions tenen lloc quan hi ha un ràpid augment del volum degut a la expansió d'un gas o vapor pressuritzat, a la sobtada vaporització d'un líquid (explosions físiques), o a una ràpida reacció química (normalment de combustió). Les explosions es poden classificar en les següents categories:

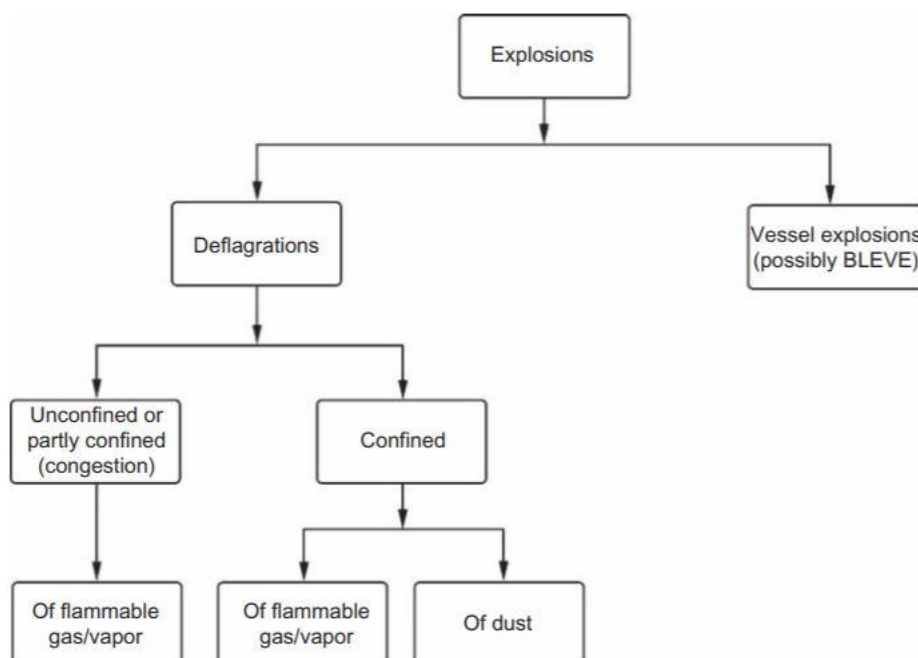


Figura 2.3. Esquema dels tipus d'explosions (Font: [1])

Les explosions de núvols de vapor són explosions químiques que involucren una gran quantitat de un vapor o un gas inflamable mesclat amb aire.

Les explosions de tancs i les BLEVEs (boiling liquid expanding vapor explosió), són explosions físiques causades per un gas líquid pressuritzat o un líquid sobreescalfat en equilibri amb el seu vapor retinguts dins d'un tanc o dipòsit.

Les explosions de pols són explosions causades per la dispersió de partícules sòlides que són fàcilment oxidables. Aquestes partícules, al estar disperses per l'aire tenen una superfície de contacte molt gran amb l'aire, fent que la seva combustió sigui molt ràpida i violenta.

Un altre tipus d'accident greu són les fuites d'un producte tòxic. Aquestes poden ser provocades per impactes, per efectes de la corrosió, per un defecte en una part de l'equipament, etc. Les fuites també poden ser la conseqüència de l'accident, com és el cas d'una explosió d'un tanc a pressió.

Depenent de la naturalesa del material del qual s'ha produït la fuga, aquesta pot derivar en un tipus o altre d'accident. En la figura 2.4 es mostra un esquema genèric de les principals conseqüències derivades d'una fuga.

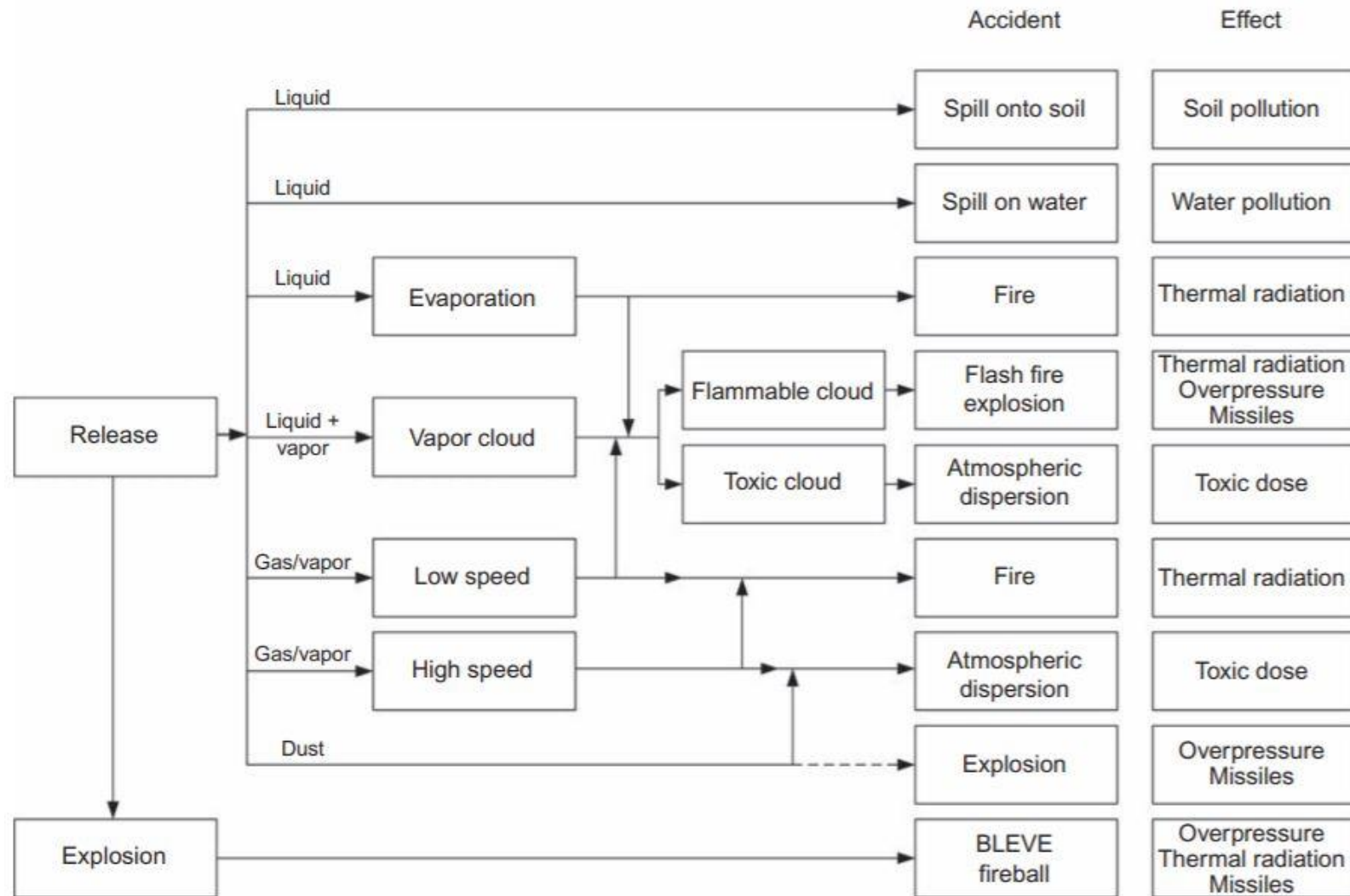


Figura 2.4. Esquema dels tipus d'accidents causats per una fuita (Font: [1])

Si la fuga és d'un material líquid, aquest pot contaminar tant el sòl com les aigües subterrànies. Si la fuga de material líquid té lloc sobre l'aigua, aquesta quedarà contaminada afectant els ecosistemes que viuen en aquella aigua. Si el material de la fuga és menys dens i poc miscible amb l'aigua, aquest forma una mena de bassal i es pot evaporar cap a l'atmosfera.

Una altra possibilitat, si el material és inflamable, és que es formi un bassal de combustible, i que a causa d'algun element d'ignició, es formi un incendi de bassal. Aquest tipus d'incendi sol provocar grans quantitats de fum (que pot ser tòxic) i unes grans quantitats de radiació tèrmica que poden afectar a les instal·lacions properes a l'incendi. Si el bassal no s'encén d'una forma ràpida, aquest pot evaporar-se provocant la dispersió d'un núvol de material inflamable.

El possible núvol inflamable podria encendre's provocant un "flash fire" o flamarada. En aquest cas, el possible líquid restant del bassal, podria encendre's provocant un incendi de bassal. Depenent de la quantitat de material inflamable involucrat en el "flash fire", també podria ocórrer una explosió juntament amb l'incendi.

Si el material de la fuga no és inflamable, i les condicions meteorològiques són favorables, es pot formar un núvol de material tòxic, que, transportat pel vent pot ser un potencial perill important.

2.5. Incendis

Els diferents tipus d'incendis són una part molt important dins de l'estudi dels accidents greus en les indústries, i concretament, per l'estudi de l'accident que s'analitza en aquest projecte.

Dins de la classificació dels accidents en indústries, els incendis són els que afecten a menors distàncies. Les dispersions de gasos tòxics i les explosions poden arribar a afectar, en general, a àrees i distàncies molt més grans. No obstant això, els efectes dels incendis (grans quantitats de fluxos de calor) poden afectar a instal·lacions properes provocant un efecte dominó que desembocchi a fuites de materials tòxics o a grans explosions.

L'efecte dominó es defineix com a una cascada d'esdeveniments en la qual la conseqüència de l'accident anterior és agreujada pels següents, provocant així un major accident. L'efecte dominó inclou un primer esdeveniment que afecta a una primera instal·lació, que indueix a un o més accidents secundaris que afecten a altres instal·lacions. En la majoria dels casos, l'efecte dominó és iniciat per un incendi (52% dels casos), i dins d'aquest 52%, el 60% dels incendis va seguir per una explosió, el 36% per un altre incendi, i el 4% per una explosió sumada a un núvol tòxic. [3]

El tipus d'incendi més propens a formar un efecte dominó és el doll de foc, ja que en cas de contacte directe de les flames sobre un determinat equip, l'impacte és molt focalitzat i el seu poder calorífic és més elevat que el d'un incendi de basal. Degut a aquestes característiques, els possibles dolls de foc han d'estar molt controlats en les indústries, sobretot en les que els seus equipaments són molt compactes, ja que un petit doll de foc pot iniciar un seguit d'accidents en efecte dominó i acabar provocant un accident molt més gran.

En la figura 2.5 es mostra de forma esquemàtica com es pot desenvolupar un efecte dominó i les probabilitats (basades en casos reals de 84 accidents) de que succeeixi cada esdeveniment.[4]

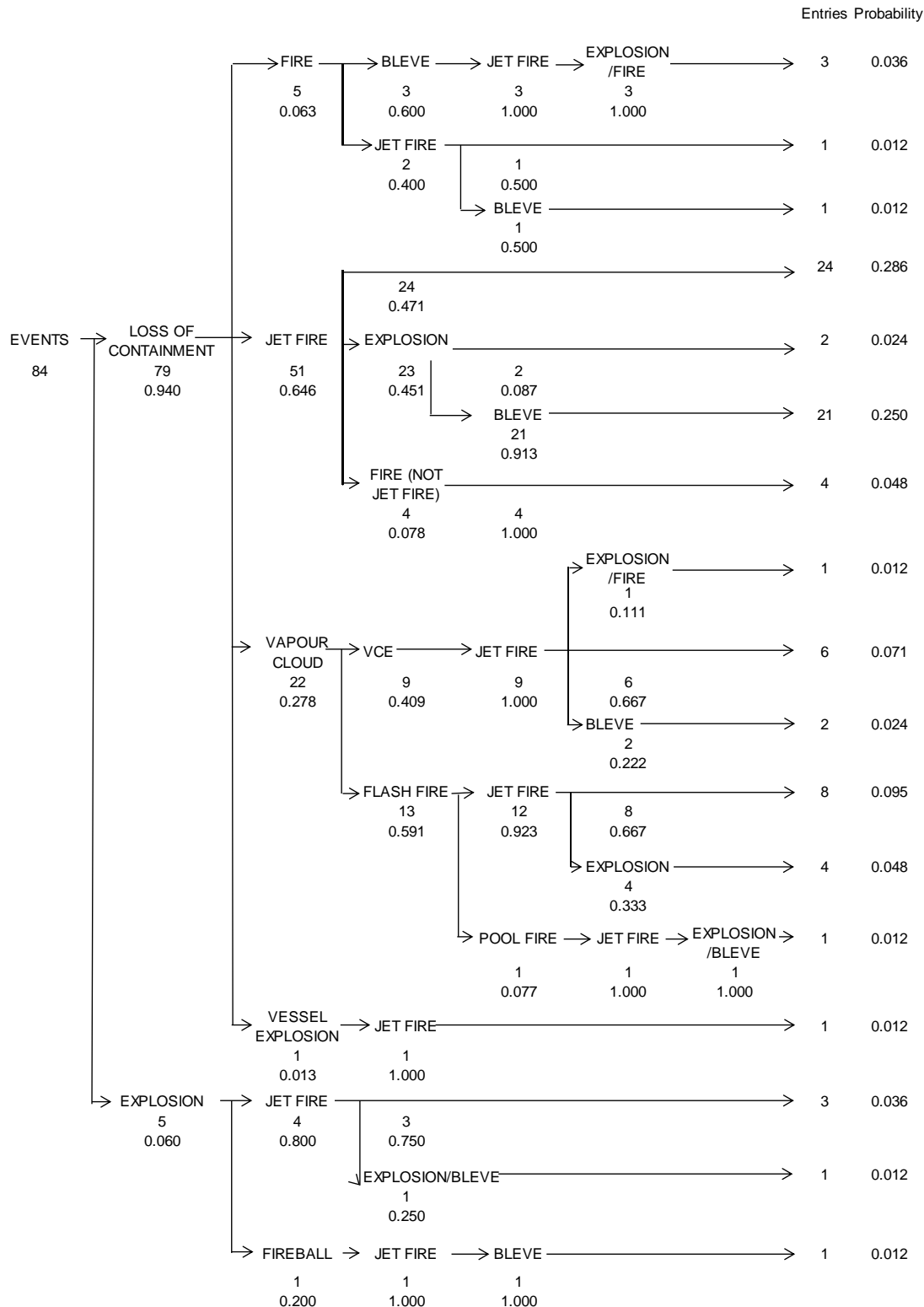


Figura 2.5. Esquema dels diferents esdeveniments d'un efecte dominó i les seves probabilitats. (Font [4])

Els incendis es poden classificar segons l'estat en què es troba el combustible, i les condicions en que te lloc.

Tot i que els materials sòlids també poden provocar grans incendis, la majoria d'aquests són originats per combustibles en estat líquid o gas. Si el combustible es troba en estat líquid, formarà un bassal inflamable, que podria derivar en un incendi de bassal. En canvi, si aquest líquid es vaporitza instantàniament ("flash") pot arribar a generar una bola de foc. Quan el material de la fuga es troba en estat vapor o gas, si la ignició d'aquest té lloc d'una forma immediata, el més probable és que es formi un doll de foc, mentre que si la ignició no té lloc d'una forma immediata, es pot generar un núvol de combustible que pot derivar a una flamarada (flash fire). Els núvols de combustible també es poden generar per la vaporització d'un bassal.

Els tipus més comuns d'incendis són els incendis de bassal i els de dipòsits, seguit per els dolls de foc, les flamarades i les boles de foc.

Els incendis es poden classificar com [1]:

- Incendi de bassal: Aquest tipus d'incendis es poden definir com a una difusió turbulenta de flames en un bassal horitzontal de combustible que s'està evaporant. El combustible líquid rep calor de les flames per convecció i radiació i tot i tenir possibles pèrdues amb el terra o amb les capes de líquid inferiors, aquesta calor és suficientment gran com per seguir evaporant combustible.

Els incendis de més de 1 m de diàmetre, emeten grans quantitats de sutge a causa de la mala combustió, que quan es refreda, provoca grans quantitats de fum negre absorbint calor de les flames [5].

La fuga que provoca l'incendi pot ser instantània, com per exemple en el col·lapse d'un tanc, o contínua, com una fuga en una canonada. Quan la fuga és instantània, l'incendi segueix cremant fins que es consumeix tot el combustible. En canvi, quan la fuga es contínua o semicontínua, la mida del bassal augmenta fins que la velocitat de cremada de l'incendi és igual a la velocitat de sortida del combustible. Quan això passa, es diu que s'ha arribat al diàmetre d'equilibri.

- Dolls de foc: Els dolls de foc són difusions turbulentes de flames causades per la combustió d'un gas o vapor inflamable que surt a una certa velocitat d'un forat, una esquerda, etc. Aquest tipus de fuites no sempre són accidentals, en moltes indústries es generen dolls de foc per cremar gasos no desitjats d'una forma segura. Normalment, el volum d'aire atrapat en el doll de foc sol ser unes cinc vegades superior al necessari estequiomètricament, això fa que la

eficiència de la combustió sigui molt elevada. A causa d'aquesta alta eficiència de la barreja de combustible i aire, i a la millor velocitat de combustió, les temperatures en els dolls de foc, moltes vegades són superiors a les temperatures aconseguides en un incendi de basal. Per aquest motiu, aquest tipus d'incendis poden causar greus danys a les instal·lacions, tant per la radiació tèrmica, com, particularment, per l'efecte directe de les flames.

- Flamarades (flash fire): Si la fuga de vapor o gas, té lloc en condicions meteorològiques de baixes velocitats del vent, es pot generar un núvol de combustible. Aquests núvols de combustible també es poden formar per la fuga d'un líquid pressuritzat, una evaporació sobtada o l'evaporació d'un basal. Depenent de la quantitat de combustible alliberat, el núvol es pot dissipar en l'aire movent-se amb la direcció del vent. Si aquest núvol es troba amb algun punt d'ignició, la massa de combustible que es trobi dins dels límits d'inflamabilitat¹ entrarà en combustió cremant molt ràpidament.

La duració d'aquest tipus de fenòmens sol ser molt curta, d'uns pocs segons. Si aquest tipus d'incendis tenen lloc a l'aire lliure, normalment, els fluxos de calor generats solen ser molt petits (pràcticament negligibles) i no afecten a l'equip, mentre que si tenen lloc a l'interior, el més probable és que en comptes de generar-se una flamarada es generi una explosió.

- Boles de foc: Aquest fenomen té lloc quan un tanc que conté un líquid pressuritzat és escalfat i, eventualment es produeix una fuga (col·lapse del tanc). Aquesta fuga, sol ser una mescla del combustible en fase líquida i vapor, que quan s'inicia la combustió genera una bola de foc. La bola de foc generada pot arribar a generar un flux calorífic molt gran, per tant, pot causar una

¹ Els límits d'inflamabilitat són les concentracions, mínima i màxima, en la que una barreja de combustible i aire poden iniciar una combustió. Si la concentració de combustible és més baixa que el límit inferior, no hi ha prou combustible com per que es generi la combustió i, si pel contrari, hi ha una concentració més alta que el límit superior, no hi ha prou oxigen a la mescla per poder cremar el combustible.

gran quantitat de danys tant a les instal·lacions properes, com a les persones que es trobin en el lloc de l'incendi.

2.6. Refinaria McKee

La refinaria McKee de Sunray, Texas, es va construir el 1933 per la companyia Shamrock Oil and Gas Company. Les principals millores de les seves unitats es van fer durant els anys 50, 90 i durant l'any 2004. La refinaria va passar a ser part de Valero, quan en l'any 2001, el seu propietari es va fusionar amb Valero Energy.

El 29 de juliol de 1956, la refinaria McKee va experimentar un tràgic accident quan un hidrocarbur lleuger es va vessar durant un incendi, provocant la mort de 19 persones del personal d'emergències. El 16 de febrer de 2007, la refinaria va patir el seu segon gran accident provocat per una fuga de propà a alta pressió en la seva unitat PDA. Aquest segon accident és el que s'analitza en aquest projecte.

Aquesta refinaria processava 170000 barrils de cru al dia, i distribuïa els seus diferents productes als seus clients de Texas, New Mexico, Arizona, Colorado i Oklahoma a través dels seus oleoductes.

2.7. Propane Deasphalting (PDA) Unit

La unitat PDA s'encarrega d'obtenir combustible i asfalt a partir del producte de cues obtingut a la torre de destil·lació del cru (pitch²). En la refinaria McKee, aquest procés es duia a terme en dues torres d'extracció líquid-líquid utilitzant propà líquid a 2477 kPa com a solvent. El gasoil obtingut era processat per obtenir gasolina en una altra unitat de la refinaria, mentre que l'asfalt anava destinat a utilitzar-lo per paviments [6].

² El pitch és un material viscos i pesat obtingut a la torre de destil·lació del cru després que se l'hi hagin extret tots els compostos lleugers. És la mescla d'hidrocarburs més pesada obtinguda en una refinaria de cru.

El pitch entrava per la part superior de la torre, mentre que el propà entrava per la part inferior, promovent així, el contacte entre els dos compostos. Per la part superior de la torre, s'obtenia una mescla de propà i gasoli que era tractada en la unitat de DeAsphalt Gas Oil (DAGO) que separava el propà del gasoli. Per la part inferior de la torre, s'obtenia una mescla d'asfalt i propà, que posteriorment també era tractada per tal de separar els dos components.

El propà separat en aquests dos passos descrits anteriorment era novament condicionat i re-introduït en el procés d'extracció juntament amb un flux de propà no recirculat per tal de compensar les pèrdues, essent aquest un 0,5% del propà utilitzat en el procés. Aquest propà introduït en el procés solia contenir traces d'aigua que eren drenades en alguns punts del sistema.

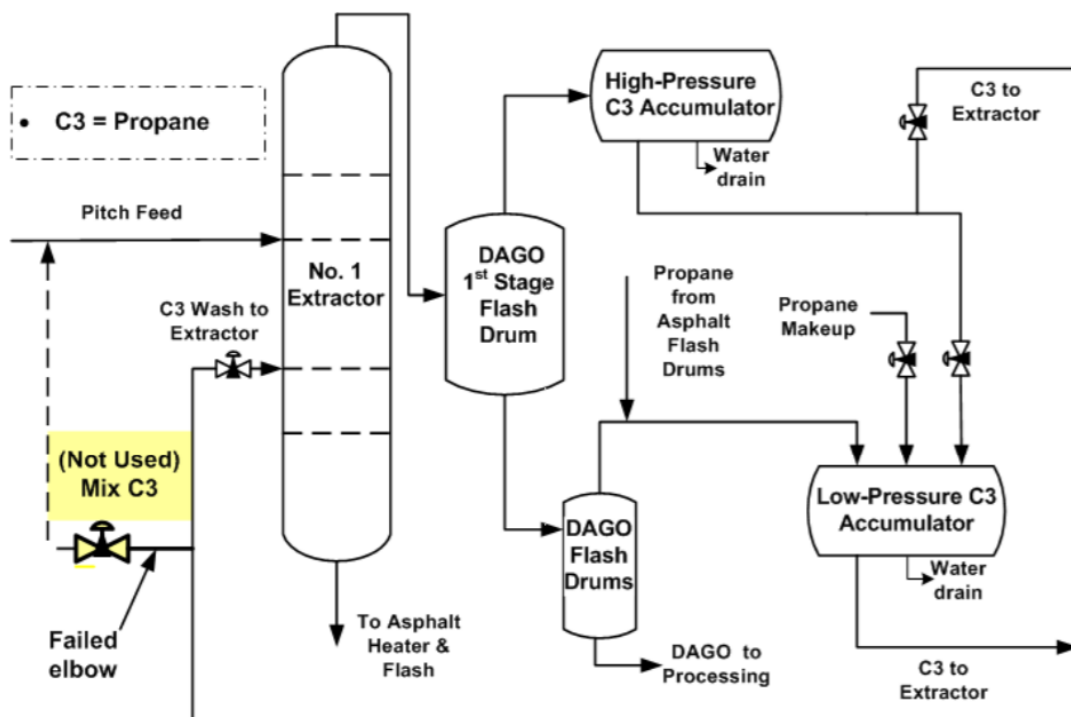


Figura 2.6. Esquema de la instal·lació de la unitat PDA (Font: [7])

3. L'accident

L'accident de la refineria McKee va ser causat per un mal tancament d'una de les vàlvules de propà que alimentaven una torre d'extracció, que va arribar a provocar un greu accident. Aquest fet és conegut com a accident per efecte dominó (explicat anteriorment).

El divendres 16 de febrer de 2007, a les 14:09 aproximadament, es va produir una fuga de propà d'una de les torres d'extracció PDA. Aquesta fuga de propà provinent del sistema a alta pressió va formar un núvol de vapor que es va encendre ràpidament al passar per sobre de la caldera.

El doll de foc provocat en retrocedir el foc per aquest núvol de propà va afectar ràpidament a unes canonades properes, provocant un segon doll de foc amb un cabal molt major que l'anterior. El segon doll va afectar a un rack³ de canonades que va cedir ràpidament al no estar protegits els seus suports contra el foc, provocant nombroses fuites noves de material inflamable i grans quantitats de boles de fum negre. Aquest gran incendi, format per els anteriors accidents, també va afectar a tres tancs de clor que van provocar una fuga d'aproximadament 2,5 tones de clor a l'atmosfera i a uns tancs de gas butà, que finalment només van ser malmesos en les superfícies d'aquests sense experimentar cap fuga.

3.1. Seqüència dels fets

Com s'ha mencionat anteriorment, aquest accident va ocórrer en una seqüència de fets del tipus dominó.

El problema es va originar en la unitat PDA. Quan es va dissenyar el procés, originàriament el propà passava per una vàlvula de control on aquest era mesclat amb el pitch, aquesta mescla resultant era introduïda en la torre d'extracció. A principis dels anys 90, el procés es va canviar tancant la vàlvula de control i fent que el propà i el pitch entressin a la torre des de dos punts diferents en comptes de mesclar-los prèviament. No obstant això, aquesta vàlvula es va mantenir connectada al procés sotmesa

³ El rack és una estructura metàl·lica utilitzada per subjectar equipament, en aquest cas canonades.

a altes pressions. Les vàlvules de pas que connectaven la vàlvula de control van ser tancades, creant així una secció morta de canonades. Aquesta nova secció morta de canonades no va ser retirada ni es va separar del procés utilitzant brides cegues⁴, com hauria estat convenient i més seugr. La refineria no va realitzar cap control de seguretat després del canvi en el procés, tal com indica el “*Process safety Management regulation*” de l’OSHA (Occupational Safety and Health Administration).

Durant el tancament d’una de les vàlvules de pas de 11” (M280), un tros de metall semblant a un filferro hi va quedar atrapat, evitant així el tancament total d’aquesta vàlvula. Aquest fet va provocar que petites proporcions d’aigua continguda en el propà, passessin a través de la vàlvula quedant retingudes en el tram mort de canonades⁵. Aquest fet no va suposar cap problema fins que durant el febrer de 2007, les temperatures de la zona van baixar anormalment assolint el -14°C, sent la temperatura mínima mitjana del mes de febrer de -3,3°C [8], provocant la congelació completa de l’aigua continguda en el tram mort de la canonada, augmentant el seu volum i provocant la ruptura de la canonada.

Mentre la temperatura ambient es mantenia inferior als 0°C, el propi gel protegia l’esquerda de possibles escapaments de propà, però el dia 16 del mateix mes, a les 9:00 la temperatura ambient va superar la temperatura de fusió del gel, i aquest es va començar a desfer. A les 14:09 aproximadament, el gel fos va permetre que el propà s’escapés per l’esquerda (figura 3.1). Aquesta fuga va generar ràpidament un gran núvol inflamable que portat pel vent es va dirigir a la caldera de la refineria, i pocs moments després es va encendre. La magnitud i la intensitat del foc resultant va fer impossible el tancament manual de les vàlvules d’alimentació del propà.

⁴ Peça metàl·lica que s’ubica entre la vàlvula i la canonada separant completament els dos trams.

⁵ L’aigua és immiscible amb el propà, i és més densa que aquest. Aquests fets van fer que s’acumulés aigua en la canonada en comptes del propà.



Figura 3.1. Esquerda a la canonada provocada per la congelació d'aigua. (Font:[7])

Aquest primer incendi ràpidament va afectar a altres canonades properes, provocant un segon doll de foc molt més gran que l'anterior amb propà (figura 3.2) a 3447 kPa, provocant una fuga amb un cabal de 34 kg/s, segons les dades de l'estació de control de la unitat PDA. Aquest segon foc va afectar el rack d'unes canonades que estaven situades a 23,5 m del segon incendi, provocant que col·lapsés l'estructura i originant novament, fugites de material inflamable provinent de diferents zones de la refineria. Aquests vessaments van provocar grans incendis de basal que van alliberar grans quantitats de calor i de fum tòxic negre.



Figura 3.2. Obertura de la canonada de l'extractor PDA. (Font:[7])

Un estudi posterior a l'accident va revelar que tres tancs de 1 tona de clor que s'utilitzava com a biocida en una columna de refredament, van estar molt exposats a la calor i la radiació del foc provocat per l'accident. Aquests tancs estaven situats a 30,5 m de la unitat PDA i a 6 m del rack de canonades. Els tancs de clor comptaven amb unes vàlvules de seguretat que prevenien els tancs de les explosions per sobre-pressió, de forma que amb l'augment de la pressió provocat per la gran incidència de radiació i calor de l'accident, aquestes vàlvules van alliberar més de 2,5 tones de clor gas dels tancs a l'atmosfera. Afortunadament l'equip d'emergències i el personal de la refineria van ser evacuats abans que la fuga de gas fos prou gran com per provocar greus problemes a les persones presents.

El conjunt de l'accident, també va afectar de forma greu les capes superficials d'uns tancs de butà, tot i que finalment no van arribar a explotar o a haver-hi fuites. 15 minuts després de l'accident, els responsables de les instal·lacions van ordenar l'evacuació completa de tot el recinte.

3.2. Causes de l'accident

L'estudi final de la CSB va determinar les principals causes de l'accident tant com algunes causes que van contribuir a l'empitjorament de la situació.

3.2.1. Causes principals

- La refineria McKee no disposava d'un programa formal escrit per identificar, revisar i protegir de la congelació els trams morts de canonades o vàlvules amb poc ús, tal com la instal·lació de control de la mescla del propà de la unitat PDA.
- La refineria no va aplicar el procediment d'emergència de Valero de tancament de vàlvules quan es va produir l'accident en la unitat PDA.
- Tant Valero com l'API no especifiquen prou detalladament les distàncies que s'han d'establir entre els racks d'acer resistent al foc en processos amb materials inflamables a altes pressions, com el GLP en la unitat PDA.

3.2.2. Causes secundàries

- Les recomanacions de l'API sobre la localització i operació de les "LPG firewater deluge valves" (ruixant antifoc amb aigua) no tenen en compte els perills dels processos propers.
- El procés d'avaluació de riscos de Valero no té en compte l'ús de clor en les proximitats d'equipaments que treballen amb hidrocarburs inflamables.

3.3. Recomanacions i noves mesures de seguretat

Tant la companyia Valero, com l'API, com la pròpia refineria, després de l'accident van fer una sèrie de recomanacions i canvis en les instal·lacions per evitar que no es tornés a repetir cap accident semblant al que havia ocorregut [7].

3.3.1. Recomanacions de l'American Petroleum Institute (API)

L'API recomana mesures anti-congelació en refineries de petroli que incloguin, com a mínim:

- La redacció d'un programa de prevenció d'accidents relacionats amb els perills de la congelació.
- Inspeccions periòdiques per identificar perills de congelació en trams morts de canonades o en vàlvules usades poc freqüentment i en equipament on s'hi pugui acumular aigua.
- El plantejament específic de mesures per eliminar els perills o protegir contra la congelació
- Revisar la documentació d'API, entre la qual es troba:
 - API 2218, Fireproofing Practices in Petroleum and Petrochemical Processing Plants.
 - API Recommended Practice, Fire Protection in Refineries i API 2030, Application of Fixed Water Spray Systems for Fire Protection in the Petroleum Industry.
 - API Standard 2510, Design and Construction of LPG Installations, i API publication 2510A, Fire-Protection considerations for LPG for the design and operation of Liquefied Petroleum Gas (LPG) storage facilities.

3.3.2. Recomanacions de Valero Energy Corporation

- Identificar tots els processos de les refineries de Valero on s'aplica en protocol "*Emergency Isolation Valve*", i assegurar-se que totes les vàlvules controlades remotament estiguin instal·lades per poder controlar grans accidents amb material inflamable.
- Establir requeriments corporatius per programes de protecció contra incendis.
- Revisar la normativa de Valero, incloent especificacions contra incendis que permetin avaluar les possibilitats d'un doll de foc, i usar una major protecció en els racks d'acer que estiguin en les proximitats de processos amb materials inflamables treballant a altes pressions.
- Realitzar auditories per assegurar els estàndards de la companyia i la seva bona pràctica.
- Implementar un pla estratègic per substituir el clor com a biocida en el tractament de l'aigua en fred i substituir-la per una substància més segura com l'hipoclorit sòdic.

3.3.3. Refineria Valero-McKee

La pròpia refineria McKee de Valero es va comprometre a treballar per aconseguir mètodes, pràctiques i implementacions de millora del programa PHA (Process Hazard Analysis) de Valero, incloent:

- Involucrar treballadors en la preparació del PHA
- Controls de qualitat del PHA
- Seguir totes les indicacions i implementar-les d'una forma correcta.

4. Modelització de l'accident

Per poder modelitzar tot l'accident, es modelitzarà cada part del mateix per separat, en l'ordre cronològic, avaluant l'efecte de l'accident anterior en el següent, obtenint així una modelització completa.

4.1. Modelització del doll de foc

4.1.1. Modelització sense tenir en compte els efectes del vent

En primer lloc s'ha de comprovar si la velocitat d'aquest doll de foc és inferior o igual a la velocitat del so. La condició sònica s'assoleix si:

$$\frac{P_0}{P_{cont}} \leq \left[\frac{2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Substituint els valors corresponents en aquesta expressió, s'obté [9][7]:

$$\frac{101325}{3447000} = 2,94 \cdot 10^{-2} \leq 0,575 = \left[\frac{2}{1,146 + 1} \right]^{\frac{1,146}{1,146 - 1}}$$

Per tant, es comprova que la velocitat de la sortida del doll de propà és la velocitat del so (velocitat sònica) en aquest gas.

Per a determinar la temperatura a la sortida de l'orifici del tanc o canonada, s'utilitza la següent expressió:

$$T_j = T_{cont} \left(\frac{P_0}{P_{cont}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Substituint els valors obtinguts de l'informe final de la CSB [7], s'obté:

$$T_j = 278 \cdot \left(\frac{101325}{3447000} \right)^{\frac{1,146 - 1}{1,146}} = 177 \text{ K}$$

Per a determinar l'àrea de l'orifici de sortida, i, per tant, el diàmetre d'aquest, s'utilitza l'expressió següent:

$$m_{hole} = A_{or} \cdot C_D \cdot P_{cont} \cdot \Psi \cdot \sqrt{\frac{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}{Z} \left(\frac{M_v}{Z \cdot T_{cont} \cdot R \cdot 10^3}\right)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

On $\Psi = 1$ per velocitats de gas sòniques.

Z = factor de compressibilitat dels gasos, que en el cas de gasos ideals és igual a 1.

Substituint els valors de les variables de l'equació anterior s'obté:

$$34 = A_{or} \cdot 0,62 \cdot 3447000 \cdot 1 \cdot \sqrt{\frac{1,146 \left(\frac{2}{1,146+1}\right)^{\frac{1,146+1}{1,146-1}}}{1} \left(\frac{44,1}{1 \cdot 278 \cdot 8,31 \cdot 10^3}\right)} ; A_{or} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Si es suposa que el forat de la fuga era completament circular, es pot trobar el diàmetre d'aquest a partir de l'equació de l'àrea d'un cercle:

$$d_{or} = \sqrt{A_{or} \cdot \frac{4}{\pi}} = 5,3 \text{ cm}$$

La següent equació s'utilitza per a determinar la longitud total de la flama:

$$\frac{L}{d_{or}} = \frac{15}{C_{st-vol}} \left(\frac{M_a}{M_v}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

On C_{st-vol} és la fracció volumètrica de combustible en la mescla estequiomètrica de la combustió.

Si es substitueix el diàmetre per l'obtingut a partir de l'equació Eq. 4.3, s'obté que la longitud de la flama és:

$$L = d_{or} \cdot \frac{15}{C_{st-vol}} \left(\frac{M_a}{M_v}\right)^{1/2} = 0,053 \cdot \frac{15}{0,0403} \cdot \left(\frac{29}{44,1}\right)^{\frac{1}{2}} = 16 \text{ m}$$

La següent equació s'utilitza per calcular la distància entre l'orifici de sortida del combustible i l'inici de la flama (*lift-off*):

$$S = \frac{6,4\pi \cdot d_{or} \cdot u_j}{4 \cdot u_{av}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

On u_{av} és la velocitat mitjana del doll de foc, que es pot aproximar a $u_{av} = 0,4 u_j$ [9]

Introduint els valors de la velocitat mitjana u_{av} i el valor de d_{or} obtinguts anteriorment:

$$S = \frac{6,4\pi \cdot d_{or} \cdot u_j}{4 \cdot (0,4 \cdot u_j)} = \frac{6,4 \cdot \pi \cdot 0,053}{4 \cdot 0,4} = 0,7 \text{ m}$$

Per tant, la distància màxima a la que hauria arribat el doll de foc seria d'aproximadament 16,7 m, ja que és la suma del valor de la llargada de la flama (L) i de l'espai (*lift-off*) entre l'orifici i l'inici de la flama (S).

4.1.2. Modelització tenint en compte els efectes del vent

Com que la mitjana anual de la velocitat del vent anual a Sunrise (Texas) és de 7,8 m/s [10], és interessant contemplar la possibilitat que en el moment de l'accident hi hagués vent; en aquest cas, cal considerar que els efectes del vent sobre el jet fire poden ser considerables.

En primer lloc és necessari calcular el paràmetre auxiliar Y . Això es pot fer aplicant el model proposat per Chamberlain [11] que, tot i la seva complexitat, és àmpliament utilitzat:

$$0,024 * \left(\frac{g \cdot d_s}{u_j^2} \right)^{\frac{1}{3}} Y^{\frac{5}{3}} + 0,2 Y^{\frac{2}{3}} - c_c = 0 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

On c_c és:

$$c_c = \left(\frac{2,85}{c_{st-mass}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

On $c_{st-mass}$ és la fracció massica del combustible en la mescla d'aire.

d_s és el diàmetre efectiu de l'orifici.

El diàmetre efectiu de l'orifici d_s , seguint el model de Chamberlain, és un diàmetre teòric que es calcula fent la suposició que la fuga és aire, amb la seva densitat, i amb el mateix cabal de la fuga de gas

estudiada. Aquest diàmetre es pot calcular a partir de la següent equació quan el doll s'expandeix a l'atmosfera:

$$d_s = d_j \sqrt{\frac{\rho_j}{\rho_a}} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

On: ρ_j és la densitat del gas estudiat

ρ_a és la densitat de l'aire

d_j és el diàmetre del jet expandit a la sortida del gas

El diàmetre d_j es pot calcular com:

$$d_j = \sqrt{\frac{4 \cdot m'}{\pi \cdot u_j \cdot \rho_j}} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

On: u_j es pot calcular com:

$$u_j = M_j \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T_j}{M_v}} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

On: M_j és el nombre de Mach⁶ del flux i es pot calcular com:

$$M_j = \sqrt{\frac{(\gamma + 1) \cdot \left(\frac{P_{or}}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 2}{\gamma - 1}} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

On: P_{or} es pot calcular com:

⁶ El nombre de Mach és el quocient entre la velocitat d'un objecte en un medi i la velocitat del so en aquell mateix medi. [25]

$$P_{or} = P_{cont} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Un altre paràmetre important per al càlcul de la magnitud de les flames del doll és R_w , que és la relació entre la velocitat del vent i la velocitat del jet a la sortida de l'orifici:

$$R_w = \frac{u_w}{u_j} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

En primer lloc, cal començar calculant el valor de P_{or} per poder trobar posteriorment tots els valors que depenen d'aquest. A partir de l'Eq 4.12 s'obté:

$$P_{or} = 3447000 \cdot \left(\frac{2}{1,146 + 1} \right)^{\frac{1,146}{1,146 - 1}} = 1,98 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Un cop obtingut el valor de P_{or} es pot calcular M_j com:

$$M_j = \sqrt{\frac{(1,146 + 1) \cdot \left(\frac{1,98 \cdot 10^6}{101325} \right)^{\frac{1,146 - 1}{1,146}} - 2}{1,146 - 1}} = 2,79$$

Conegut el nombre de Mach del flux de gas, es pot calcular la velocitat a la sortida de l'orifici (u_j) com:

$$u_j = 2,79 \sqrt{\frac{1,146 \cdot 8314 \cdot 177,4}{44,1}} = 540 \text{ m s}^{-1}$$

A partir del valor de u_j es pot trobar R_w com:

$$R_w = \frac{7,8}{540} = 0,014$$

Amb els valors obtinguts es pot trobar el valor de d_j a partir de l'Eq.4.9:

$$d_j = \sqrt{\frac{4 \cdot 34}{\pi \cdot 540 \cdot 3}} = 0,16 \text{ m} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

Obtenint per tant, un valor lleugerament superior a l'obtingut amb el model anterior. Amb el diàmetre del jet a la sortida de l'orifici es pot calcular el diàmetre efectiu de l'orifici amb l'Eq.4.8:

$$d_s = 0,16 \sqrt{\frac{3}{1,2}} = 0,26 \text{ m} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

A partir de la Eq. 4.7 es troba:

$$c_c = \left(\frac{2,85}{0,24} \right)^{\frac{2}{3}} = 5,2$$

Un cop obtingut el valor de C_c i amb les dades de velocitats i diàmetres calculades en l'apartat anterior, es troba el paràmetre Y per un procés iteratiu utilitzant l'equació 4.6:

$$0,024 * \left(\frac{9,81 \cdot 0,23}{540^2} \right)^{\frac{1}{3}} Y^{\frac{5}{3}} + 0,2 Y^{\frac{2}{3}} - 5,2 = 0 ; Y = 96,3 \quad (\text{Eq. 4.16})$$

A continuació, amb aquest paràmetre auxiliar es pot calcular la longitud de la flama mesurada des del centre de l'orifici de sortida del propà en condicions d'aire tranquil:

$$L_{b0} = Y \cdot d_s \quad (\text{Eq. 4.17})$$

Substituint els paràmetres per els resultats obtinguts anteriorment, es troba com:

$$L_{b0} = 96,3 \cdot 0,26 = 25 \text{ m}$$

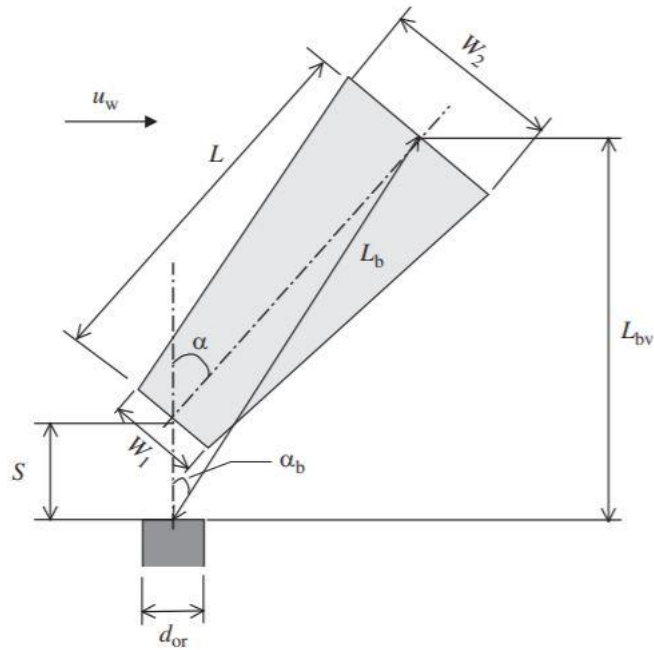


Figura 4.1. Esquema de l'influència del vent sobre un doll de foc. (Font:[1])

Sota condicions de vent:

$$L_b = L_{b0} \cdot (0,51 \cdot e^{-0,4u_w} + 0,49) \left(1 - 6,07 \cdot 10^{-3}(\theta_{jv} - 90)\right) \quad (\text{Eq. 4.18})$$

On θ_{jv} és l'angle entre l'eix de l'orifici i la direcció del vent.

Per falta d'informació, es desconeix la direcció del vent en el moment de l'accident. Si es fa la suposició que l'angle entre la direcció del vent i l'eix de l'orifici de sortida de la fuga és de 90° , el resultat obtingut és:

$$L_b = 25 \cdot (0,51 \cdot e^{-0,4 \cdot 7,8} + 0,49) \left(1 - 6,07 \cdot 10^{-3}(90 - 90)\right) = 12,8 \text{ m}$$

Quan el doll de foc està sota l'influència d'un vent relativament fort, com és el cas, la distància entre el punt de sortida del doll i l'inici de la flama (*lift-off*) es calcula com:

$$s = L_b \cdot \frac{\sin((0,185 \cdot e^{-20 R_w} + 0,015)\alpha)}{\sin(\alpha)} \quad (\text{Eq. 4.19})$$

On: α és l'angle que forma la flama amb l'eix de l'orifici (Figura 4.1) i es pot calcular com:

$$\alpha = (\theta_{jv} - 90)(1 - e^{-25,6 R_w}) + 8000 \frac{R_w}{Ri_{Lb0}} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

On: Ri_{Lb0} és el nombre de Richardson basat en L_{b0} :

$$Ri_{Lb0} = L_{b0} \left(\frac{g}{d_s^2 u_j^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 4.21})$$

Per poder calcular la distància entre la flama i l'orifici de la fuga (*lift-off*), en primer lloc s'ha de calcular el nombre de Richardson:

$$Ri_{Lb0} = 25 \left(\frac{9,81}{0,26^2 \cdot 540^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,98 \quad (\text{Eq. 4.22})$$

Obtingut aquest valor del nombre de Richardson, es pot calcular l'angle que forma la flama amb l'orifici (α):

$$\alpha = (90 - 90)(1 - e^{-25,6 \cdot 0,014}) + 8000 \frac{0,014}{1,98} = 57^\circ$$

Un cop obtingut l'angle es pot calcular la distància entre les flames i l'orifici (s) a partir de l'Eq.4.19:

$$s = 12,8 \cdot \frac{\sin((0,185 \cdot e^{-20 \cdot 0,014} + 0,015) \cdot 57)}{\sin(57)} = 2,3 \text{ m}$$

La longitud de les flames es pot calcular com:

$$L = \sqrt{L_b^2 - s^2 \cdot \sin^2(\alpha)} - s \cdot \cos(\alpha) \quad (\text{Eq. 4.23})$$

Si es substitueix els paràmetres amb els valors calculats anteriorment, s'obté:

$$L = \sqrt{12,8^2 - 2,3^2 \cdot \sin^2(57)} - 2,3 \cdot \cos(57) = 11,4 \text{ m}$$

4.1.3. Model conservador

Els models matemàtics utilitzats anteriorment són relativament complicats i és necessària molta informació per poder-los aplicar. Una forma alternativa de càlcul és fer un càlcul més conservador però molt més senzill, en el que s'utilitzen unes equacions obtingudes per a dolls de foc de propà completament verticals, que és la pitjor situació que es pot trobar pel que fa a l'abast.

Per trobar la longitud (L) i la distància entre l'orifici i la flama (s), s'utilitzen les següents equacions[1]:

$$s = 6 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{0,5} \quad (\text{Eq. 4.24})$$

$$L = d_{or} \cdot Re^{0,4} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

On: Re és el nombre de Reynolds a la sortida del gas ($d_{or} \cdot u \cdot \rho / \mu$).

Les equacions anteriors permeten fer una ràpida aproximació de l'abast de les flames del doll de foc, calculant la longitud total de les flames ($L+s$) per el cas d'un doll de foc completament vertical i movent aquesta distància cap a la direcció on es troba els equipaments més propers.

Per trobar la longitud total de les flames, es comença calculant el nombre de Reynolds (Re) a la sortida de l'orifici:

$$Re = \frac{d_{or} \cdot u \cdot \rho}{\mu} = \frac{d_{or} \cdot \left(\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot d_{or}^2} \right) \cdot \rho}{\mu} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d_{or} \cdot \mu} \quad (\text{Eq. 4.26})$$

On: ρ és la densitat del propà a la sortida de l'orifici (kg/m^3).

μ és la viscositat dinàmica del propà a la sortida de l'orifici ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Q és el cabal volumètric de propà de la fuga (m^3/s).

m és el cabal màssic de propà de la fuga (kg/s).

u és la velocitat de sortida del propà (m/s).

A partir de l'equació anterior s'obté:

$$Re = \frac{4 \cdot 34}{\pi \cdot 0,053 \cdot 3,96 \cdot 10^{-4}} = 2,1 \cdot 10^6$$

Un cop obtingut el nombre de Reynolds a la sortida de l'orifici es pot calcular la longitud de la flama i la distància entre la flama i l'orifici com:

$$s = 6 \cdot 10^{-4} \cdot (2,1 \cdot 10^6)^{0,5} = 0,9 \text{ m}$$

$$L = 0,053 \cdot (2,1 \cdot 10^6)^{0,4} = 17,8 \text{ m}$$

Per tant, l'abast total del doll de foc ($L+s$) seria de 18,7 m. Si es compara aquest valor amb els valors obtinguts en les dues modelitzacions anteriors, es pot veure com entre aquest valor i l'obtingut a partir de la modelització que no té en compte els efectes del vent ($L+s=16,7 \text{ m}$) hi ha una diferència de 2m, mentre que si es compara amb la modelització que té en compte els eventuais efectes del vent ($L_b=12,8 \text{ m}$) hi ha una diferència de 3,9 m. És lògic que hi hagi una diferència considerable entre els resultats dels dos models (conservador i efectes del vent), ja que els càlculs més conservadors (Eq.4.24 i 4.25) són una simplificació i no es té en compte en cap moment els efectes del vent sobre el doll de foc.

En la imatge de la figura 4.2 es mostra de forma esquemàtica l'abast de les flames en l'accident. La imatge mostra com la longitud total de les flames ($L+s$) va ser d'aproximadament 23,5 m (77 peus).

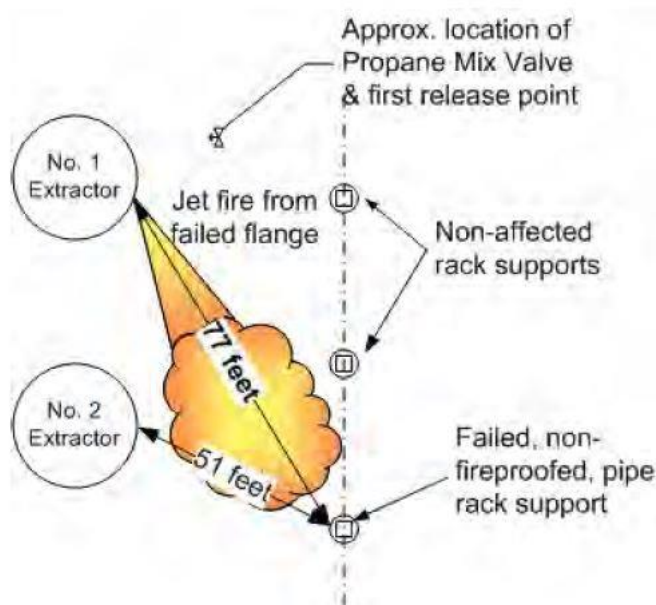


Figura 4.2. Esquema de l'abast de les flames del doll de foc. (Font:[7])

Aquest valor dista bastant de tots els valors calculats a partir dels tres models proposats anteriorment. El valor més pròxim a aquest (l'obtingut a partir del model conservador) és de 18,7 m, el que significa que com a mínim es comet un error de 4,8 m. Aquestes grans diferències entre l'abast de les flames amb els diferents models, pot ser donada per la incertesa en el càlcul del diàmetre de l'orifici, ja que en tots els models es parteix d'aquest valor per tal de poder calcular l'abast del doll.

Cal comentar, però que és pràcticament impossible efectuar un càlcul "precís" en aquest tipus d'accidents, atesa la imprecisió inevitable en la informació (tant gràfica com de dades concretes) disponible.

Si se suposa que l'abast real de les flames va ser 23,5 m, tal i com indica la figura 4.2, es pot aproximar el diàmetre de l'orifici que va ocasionar la fuga. Si per obtenir aquest diàmetre s'utilitzen les equacions (Eq.4.24 i 4.25), s'obté:

$$L + s = 6 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{0,5} + d_{or} \cdot Re^{0,4} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d_{or} \cdot \mu} \right)^{0,5} + d_{or} \cdot \left(\frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d_{or} \cdot \mu} \right)^{0,4}$$

I substituint $L+s$ per la longitud de la figura 4.2 (23,5 m) i el cabal i la viscositat per als mateixos valors que en les equacions inicials, queda:

$$23,5 = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{4 \cdot 34}{\pi \cdot d_{or} \cdot 3,96 \cdot 10^{-4}} \right)^{0,5} + d_{or} \cdot \left(\frac{4 \cdot 34}{\pi \cdot d_{or} \cdot 3,96 \cdot 10^{-4}} \right)^{0,4} ; d_{or} = 0,08 \text{ m}$$

Si es dona per bona la suposició anterior, el diàmetre de l'orifici de la fuga hauria estat de 8 cm, 2,7 cm superior al diàmetre calculat a partir de l'equació Eq.4.3.

A la imatge de la figura 4.3 es mostra l'orifici de la fuga que va originar el doll de foc. Partint de la dada que el diàmetre de la canonada és de 25,4 cm, es pot fer una breu simulació amb *Solid Works* (figura 4.4) per a estimar aproximadament l'àrea exposada de l'orifici i així, poder estimar un diàmetre equivalent d'aquest.

No ha estat possible disposar d'informació i d'imatges amb més bon angle per a poder aproximar el grau d'obertura de la canonada. Degut a aquesta manca d'informació, s'ha fet una simulació per a un seguit d'angles d'obertura diferents, de 5º a 35º; s'ha obtingut l'àrea per a cada angle d'obertura a partir del programa *Solid Works* i amb aquesta àrea s'ha calculat un diàmetre equivalent, a partir de la suposició que aquesta àrea és completament circular, i, finalment, s'ha calculat la longitud total de la flama ($L+s$) a partir d'aquests diàmetres obtinguts.



Figura 4.3. Imatge de l'obertura de la canonada que va provocar el doll de foc. (Font:[7])

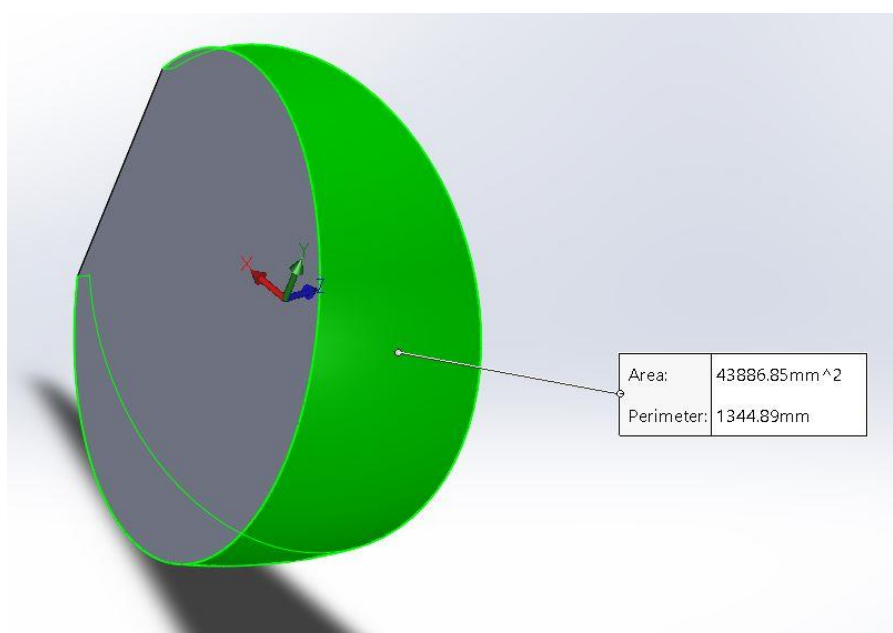


Figura 4.4. Simulació amb Solid Works de l'obertura de la canonada.

Taula 4.1. Càlcul de l'abast de les flames a partir de l'obertura de la fuga de la canonada.

Angle obertura (°)	A or(cm2)	d or (cm)	Re	L	s	Longitud total (m)
5	87,8	10,6	1033931	26,9	0,6	27,5
10	175,5	14,9	731308	33,1	0,5	33,6
15	263,3	18,3	597054	37,4	0,5	37,9
20	351	21,1	517113	40,8	0,4	41,2
25	438,9	23,6	462441	43,6	0,4	44,0
30	526,6	25,9	422181	46,1	0,4	46,5
35	614,4	28,0	390853	48,2	0,4	48,6

Com es pot observar en la taula anterior, en tots els casos les flames tindrien la longitud suficient com per arribar a afectar el rack de canonades que va col·lapsar posteriorment. Tot i això, en la majoria dels casos, la longitud total teòrica de les flames supera en més d'un 50% la distància que hi havia entre l'orifici de la fuga i el rack col·lapsat.

Una possible explicació d'aquesta discrepància pot ser que el fet que la flama topés amb el rack va fer que no pogués assolir la longitud a què hauria arribat si no hagués trobat cap obstacle. De fet, el treball experimental que s'està desenvolupant al CERTEC (EEBE) ha posat de manifest que l'existència d'un obstacle, fins i tot relativament petit, en la trajectòria d'un doll de foc en canvia notablement l'estructura.



Figura 4.5. Imatge de la deformació de la flama d'un doll de foc en impactar contra una canonada d'acer. (Font: CERTEC)

Per tant, el càlcul obtingut anteriorment seria una aproximació de l'abast de les flames, però a la realitat aquest abast es va limitar finalment a la distància que hi havia entre l'orifici i el rack, ja que les flames van perdre energia i velocitat, deformant-se el doll de foc al topar amb l'obstacle de les canonades.

4.2. Col·lapse del rack de canonades

Com s'ha vist en la secció anterior, el doll de foc principal va causar el col·lapse d'un rack de canonades proper, provocant, en efecte dominó, un incendi de basal causat per les noves fuites de materials inflamables que eren transportats per les canonades.

A la figura 4.6 es pot veure com cada pocs metres del rack, hi havia una estructura feta a base de columnes i cada cert nombre de columnes n'hi havia una que estava protegida contra els incendis. Van ser aquestes columnes no protegides les que van cedir al ser afectades pel doll de foc (el contacte directe amb les flames d'aquest tipus pot originar fluxos de calorífics de l'ordre de 450 kW/m^2), provocant el col·lapse del rack i el conseqüent trencament de canonades que transportaven substàncies inflamables.

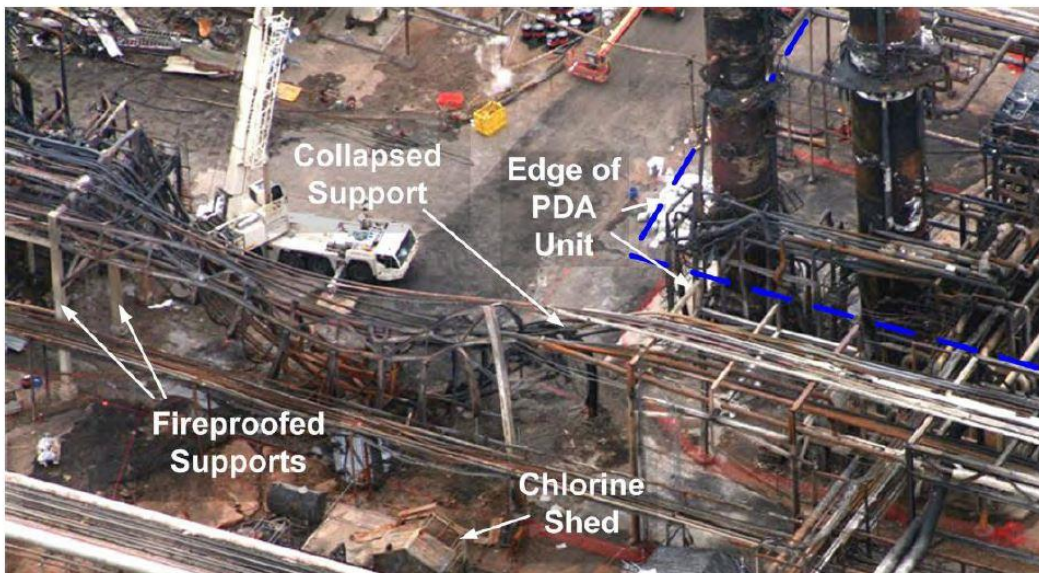


Figura 4.6. Imatge del rack col·lapsat. (Font:[7])

En la figura 4.7 es pot observar com s'ha aproximat l'alçada de les columnes suposant, lògicament, que tant les columnes amb protecció contra els incendis com les columnes que no en tenien, eren de la mateixa alçada. En aquesta figura també s'intenta aproximar l'amplada de la columna a partir de la mateixa referència de longitud (la distància entre les columnes protegides contra els incendis).

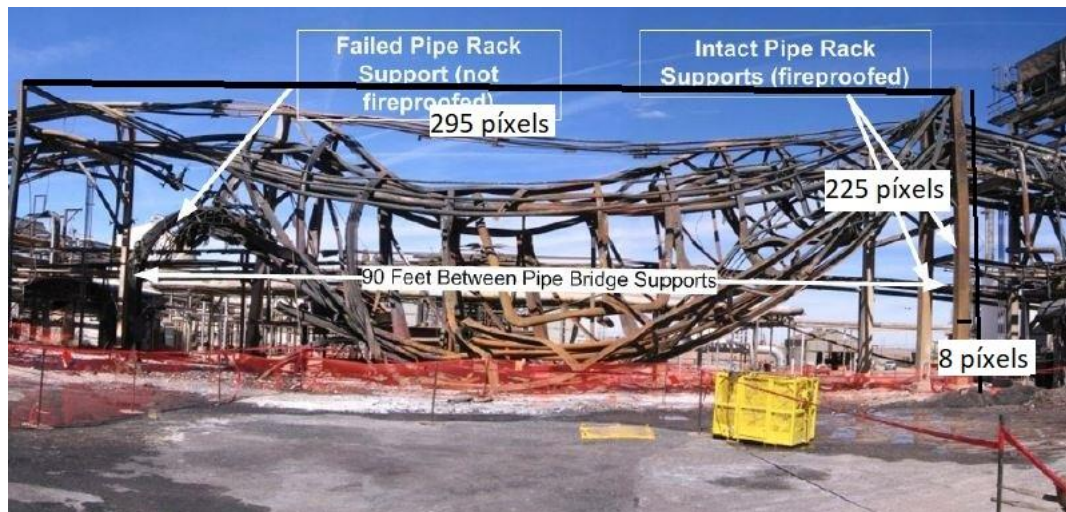


Figura 4.7. Imatge de l'aproximació de l'alçada de les columnes del rack. (Font:[7])

A partir dels valors de longitud en píxels a l'escala de la imatge, es poden deduir els valors a escala real tenint en compte que la longitud entre les dues columnes era de 27,5 m (90 peus) i que la mateixa distància mesurada en la imatge, és de 295 píxels. Per tant, això significa que les columnes tenien una alçada de 21 m i que l'amplada de la columna era d'aproximadament 0,75 m.

A la imatge de la figura 4.8 es pot veure com l'alçada de totes les columnes era la mateixa (sinó les canonades haguessin estat a diferents nivells), però l'amplada de les columnes és diferent. Es pot veure com les columnes que no van cedir (les protegides contra els incendis) són més amples que les que van cedir.

Obtingut el valor d'amplada de la columna amb protecció contra incendis, es pot conèixer l'amplada de les columnes que van col·lapsar utilitzant la mateixa metodologia emprada anteriorment per obtenir les dimensions de les columnes.

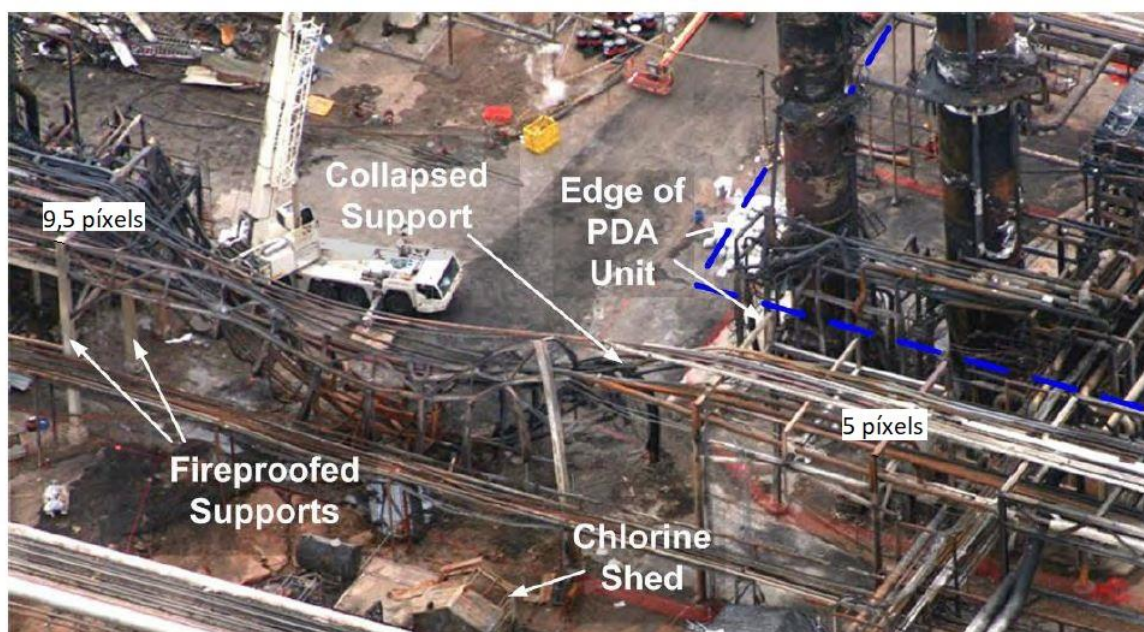


Figura 4.8. Imatge de l'aproximació de l'amplada de les columnes del rack. (Font:[7])

Com es mostra en la imatge, l'amplada de la columna que no va cedir era de 9,5 píxels, que equivalen a 0,75 m. L'amplada de les columnes que van cedir era de 5 píxels, que equival a 0,39 m.

Un cop obtinguda una aproximació de l'amplada de la cara frontal de la columna, suposant una columna amb forma de doble T, es poden obtenir la resta de dimensions del perfil de la mateixa utilitzant les mesures estàndard per a columnes d'acer al carboni amb el perfil HEB, que sol ser el tipus de biga utilitzat en aquest tipus d'estructures. A la mateixa taula també es poden trobar valors de la massa d'aquesta columna per unitat de longitud[12].

Taula 4.2. Mesures del perfil de la columna HEM 300. (Font: [12])

Perfil	b (mm)	e (mm)	e ₁ (mm)	h (mm)	p (kg/m)
HEB 300	310	21	39	340	117

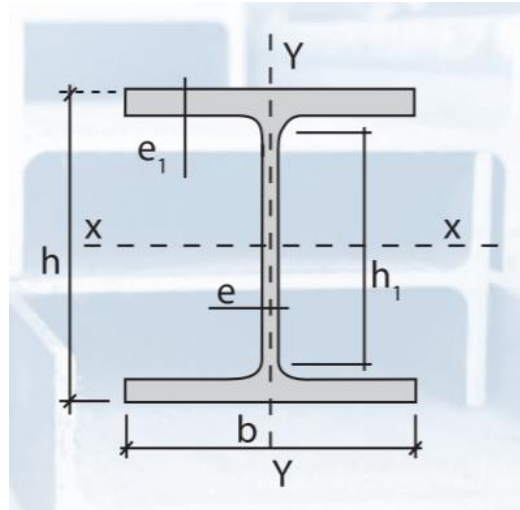


Figura 4.9. Imatge del perfil d'una columna. (Font:[13])

Amb aquesta taula de valors, es pot calcular l'àrea exterior i la massa totals de la columna:

$$A = \left(2 \cdot b + 2 \cdot h + 2 \cdot \left(\frac{b - e}{2} \right) \right) \cdot H_{col} = 39,4 \text{ m}^2$$

$$m_{col} = H_{col} \cdot p = 2457 \text{ kg}$$

Amb aquests valors, juntament amb dades de flux de calor experimentals i la calor específica de l'acer del que està feta la columna es pot arribar a aproximar l'augment de temperatura per unitat de temps que van patir aquestes columnes abans de col·lapsar.

En la figura 4.10 es presenta una gràfica que relaciona la pèrdua de les propietats mecàniques de l'acer al carboni en front de la temperatura. En aquest gràfic es pot veure com fins a uns 300°C, les propietats mecàniques d'aquest material estructural no es veuen afectades pràcticament, però a mida que augmenta la temperatura, aquestes propietats es redueixen considerablement. A uns 550°C, el material ha perdut un 40% d'aquestes propietats. En la majoria de casos, aquesta disminució de propietats és suficient com per que superi el paràmetre de seguretat del disseny de l'estructura (sotmesa a càrrega) i, per tant, pugui provocar que col·lapsi [14].

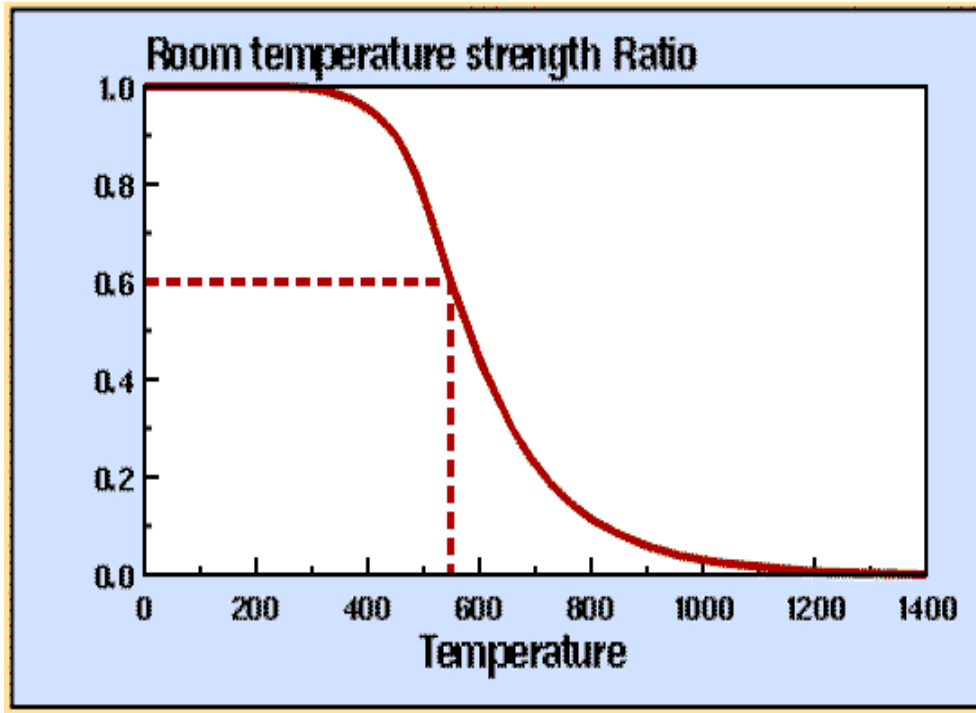


Figura 4.10. Gràfica de la pèrdua de les propietats mecàniques en funció de la temperatura. (Font: [14])

A partir de totes les dades mencionades anteriorment, es pot fer un balanç d'energia per poder aproximar, a partir de la calor transmesa del doll de foc a l'acer, un temps aproximat de col·lapse.

$$Q_{cedida} = Q_{abs} \quad (\text{Eq. 4.27})$$

On: Q_{cedida} és la calor que cedeix la flama del doll de foc a la biga.

Q_{abs} és la calor que absorbeix la biga provinent del doll de foc.

La calor absorbida per l'acer, es pot calcular com:

$$Q_{abs} = m_{acer} \cdot cp_{acer} \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 4.28})$$

On: cp_{acer} és la calor específica de l'acer (kJ/kg °C)

La calor absorbida també es pot igualar a la calor transmesa a través del material de contacte de la següent forma:

$$Q_{abs} = m_{acer} \cdot cp_{acer} \cdot \Delta T = U \cdot A \cdot \Delta T_{ln} \quad (\text{Eq. 4.29})$$

On: U és el coeficient de transmissió de calor ($\text{kW/m}^2\text{°C}$)

ΔT_{ln} és l'increment de temperatura logarítmic (°C)

Com que el coeficient de transmissió de calor està definit per a un flux de calor (kJ/s) i, en canvi, la massa de l'acer és una massa fixe (kg), es pot obtenir un resultat del temps que es necessita per tal que la flama de propà escalfi la columna d'acer fins a 550°C (temperatura de col·lapse).

$$t = \frac{m_{acer} \cdot cp \cdot \Delta T}{U \cdot A \cdot \Delta T_{ln}} \quad (\text{Eq. 4.30})$$

On: ΔT_{ln} es pot calcular com:

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_1 - T_3) - (T_2 - T_4)}{\ln\left(\frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_4}\right)} \quad (\text{Eq. 4.31})$$

On: T_1 és la temperatura de la flama a l'inici d'aquesta

T_2 és la temperatura de la flama en contacte amb l'acer

T_3 és la temperatura de l'acer abans de l'impacte de la flama

T_4 és la temperatura de col·lapse

Com que tant el percentatge d'àrea de columna exposada com de massa de columna exposada són els mateixos, no cal tenir-los en compte a l'hora de calcular el temps de col·lapse ja que al tractar-se del mateix valor, s'anul·larien l'un amb l'altre, un multiplicant i l'altre dividint.

Si es substitueixen els corresponents valors de les variables a les dues equacions anteriors, suposant que la temperatura de la flama és de 1000°C , i que quan entra en contacte amb l'acer baixa fins a 700°C , i assumint que l'estructura va col·lapsar en arribar a la temperatura de col·lapse (550°C), s'obté:

$$\Delta T_{ln} = \frac{(1000 - 5) - (700 - 550)}{\ln\left(\frac{1000 - 5}{700 - 550}\right)} = 447 \text{ °C}$$

$$t = \frac{2457 \cdot 0,46 \cdot (550 - 5)}{0,5 \cdot 39,4 \cdot 447} = 70 \text{ s}$$

Com es pot observar, el resultat anterior és molt petit, ja que aquest valor vol dir que en només 70 s després de l'impacte del doll de foc sobre l'estructura metàl·lica, aquesta va col·lapsar provocant nombroses fuites de material combustible.

Els valors de la bibliografia que mostren el temps en el qual una biga d'acer pot arribar a aproximadament 550°C, són de 5 min [15].

S'observa com els dos valors de temps són valors molt petits, d'uns pocs minuts en el millor dels casos. Comparant els dos valors es pot veure com el temps calculat per el cas en el que el doll de foc impacta amb el rack (70 s) és aproximadament 4 vegades inferior al temps que es pot trobar en la bibliografia.

Un dels principals errors en el càlcul del temps de col·lapse és, per una banda, l'aproximació de les temperatures, en concret les de la flama, que al no tenir informació sobre aquestes s'han hagut d'aproximar per tal de poder obtenir un resultat. Per altre banda, el càlcul realitzat és una aproximació que no té en compte cap mena de pèrdua de calor de la flama, en el cas de tenir pèrdues, la calor transmesa per la flama seria inferior, i per tant, el valor de temps seria superior.

Els valors de temps de la bibliografia són valors normalitzats obtinguts de forma experimental a partir de dades d'incendis, i, tot i que aquests valors no han estat obtinguts amb incendis amb flama de propà directament, sinó que són dades obtingudes en incendis d'immobles, permeten tenir una aproximació del temps necessari per augmentar la temperatura d'una biga des de temperatura ambient fins a 550°C.

Ara bé, informació recent obtinguda experimentalment al centre d'Estudis de Risc Tecnològic (CERTEC) de la UPC han mostrat que en el cas de contacte directe de les flames d'un doll de foc amb una superfície d'acer s'assoleixen fluxos calorífics de l'ordre de 450kW/m². Segons aquest valor, la temperatura de col·lapse dels pilars podria haver-se assolit en un temps de tant sols 2,3 minuts.

4.3. Modelització de l'incendi de basal

Per a la modelització de la segona part de l'accident, l'incendi de basal s'ha partit de l'aproximació del diàmetre d'aquest incendi per obtenir un cabal de la fuga contínua de combustibles provocat per el col·lapse del rack que subjectava les canonades.

En primer lloc es calcula la velocitat de combustió (y (m/s), o m (kg/m² s)) dels combustibles vessats, dada que és necessària per poder determinar el cabal de la fuga:

$$m = 0,001 \cdot \frac{\Delta H_c}{\Delta h_v + c_p(T_0 - T_a)} \quad (\text{Eq. 4.32})$$

$$y = \frac{m}{\rho_l} \quad (\text{Eq. 4.33})$$

On: ΔH_c és la calor de combustió (poder calorífic inferior), kJ/kg

Δh_v és la calor de vaporització a la temperatura d'ebullició, kJ/kg.

T_0 és la temperatura d'ebullició a pressió atmosfèrica, K

Si suposem que tot el combustible era gasoil, els resultats obtinguts són els següents [16][17][18][19]:

$$m = 0,001 \cdot \frac{42600}{232,6 + 2,05(436 - 278)} = 0,076 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$y = \frac{0,076}{860} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$$

Una via alternativa de càlcul és [20]:

$$m = m_{max} \cdot (1 - e^{-k \cdot D}) \quad (\text{Eq. 4.34})$$

$$m = 0,062 \cdot (1 - e^{-0,63 \cdot 27,4}) = 0,062 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

I el corresponent valor de y utilitzant l'equació 4.33:

$$y = \frac{0,062}{860} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$$

És millor utilitzar aquest segon valor de m i y donat que l'equació 4.34 és específica per gasoil, mentre que la 4.32 és genèrica per a hidrocarburs.

Per obtenir el diàmetre d'equilibri de l'incendi es poden observar imatges de l'accident i comparar-les amb les mides entre les columnes del rack per poder aproximar aquesta distància. Si es comparen les figures 4.11 i 4.12 s'observa com les flames del bassal ocupen pràcticament tot l'espai que hi ha entre les dues columnes amb protecció contra incendis.

No hi ha informació disponible sobre la superfície de l'incendi en estat estacionari. Si s'accepta la hipòtesi que l'incendi era aproximadament circular, llavors el diàmetre del bassal seria de 27,5 m (90 feet).



Figura 4.11. Imatge de l'incendi de bassal (Font: [7])



Figura 4.12. Distància entre les columnes del rack amb protecció contra incendis. (Font: [1])

Amb la informació disponible, és molt difícil calcular el cabal que alimentava l'incendi en estat estacionari (G). Si es dona per bona la hipòtesi d'un incendi circular amb un diàmetre $D=27,5$ m, llavors es pot calcular el cabal de l'estat estacionari a partir de la velocitat de combustió. Prenent el valor de $m=0,062$ kg/m²:

$$G = 0,062 \cdot \pi \cdot \frac{27,5^2}{4} = 37 \text{ kg s}^{-1}$$

I si es fa el càlcul equivalent a partir del valor de y :

$$G = \rho_l \cdot A \cdot y = 860 \cdot \pi \cdot \frac{27,5^2}{4} \cdot 7,2 \cdot 10^{-5} = 37 \text{ kg s}^{-1}$$

Evidentment, el resultat és el mateix ja que el valor de y s'ha calculat a partir del de m i per el càlcul del cabal s'ha fet el càlcul invers.

Per determinar el cabal de la fuga (m^3/s) i el temps necessari per arribar a què l'incendi tingui aquesta magnitud, s'utilitzen les següents expressions:

$$D_{eq} = 2 \left(\frac{v_l}{\pi \cdot y} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 4.35})$$

$$t_{eq} = 0,564 \cdot \left(\frac{D_{eq}}{(g \cdot y \cdot D_{eq})^{\frac{1}{3}}} \right) \quad (\text{Eq. 4.36})$$

On: D_{eq} és el diàmetre d'equilibri (m)

v_l és el cabal de la fuga (m^3s^{-1})

t_{eq} és el temps necessari per arribar al diàmetre d'equilibri. (s)

Aïllant el cabal de l'equació (Eq. 4.35) s'obté:

$$v_l = \left(\frac{D_{eq}}{2} \right)^2 \cdot y \cdot \pi = \left(\frac{27,5}{2} \right)^2 \cdot 7,2 \cdot 10^{-5} \cdot \pi = 0,0427 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

A partir de l'equació (Eq. 4.36) s'obté:

$$t_{eq} = 0,564 \cdot \left(\frac{27,5}{(9,81 \cdot 7,2 \cdot 10^{-5} \cdot 27,5)^{\frac{1}{3}}} \right) = 57,7 \text{ s}$$

És a dir, un temps de l'ordre de 1 min.

Quan les condicions del vent superen velocitats majors a 2 m s^{-1} s'han d'utilitzar expressions que tinguin en compte el seu efecte per a calcular les dimensions de les flames. Com que la velocitat del

vent mitjana a Sunray, població on està la refinaria Valero, és de 7,8 m/s, [21] s'utilitzen les següents expressions que permeten calcular l'alçada mitjana de les flames d'un incendi de basal de gasoil o gasolina a partir del diàmetre del basal, la velocitat de combustió i de la velocitat del vent [1]:

$$\frac{H}{D} = 7,8 \cdot \left(\frac{m}{\rho_a \cdot \sqrt{g \cdot D}} \right)^{0,375} \cdot u^{*-0,1} \quad (\text{Eq. 4.37})$$

On H és l'alçada de les flames (m)

$$u^* = u_w / u_c \text{ si } u_w \geq u_c \text{ i } u^* = 1 \text{ si } u_w < u_c$$

u_w és la velocitat del vent

i u_c es calcula amb la següent expressió:

$$u_c = \left(\frac{g \cdot m \cdot D}{\rho_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 4.38})$$

L'efecte del vent sobre les flames també pot fer que aquestes es desplacin en la direcció del vent respecte el seu centre, provocant que la radiació tèrmica augmenti en les instal·lacions properes, com es mostra en la següent figura [22]:

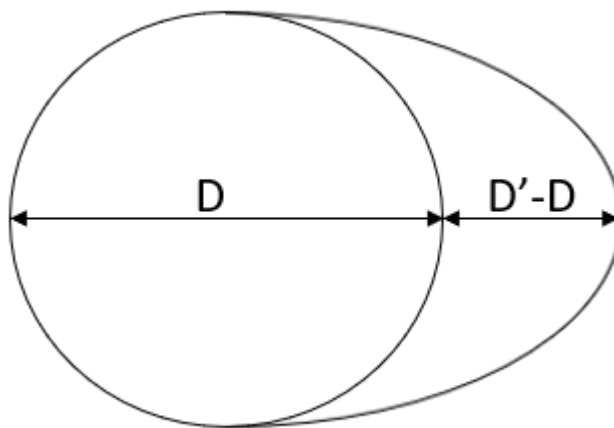


Figura 4.13. Esquema del desplaçament del diàmetre D sota l'efecte del vent.

El desplaçament de les flames respecte el diàmetre original de l'incendi es pot estimar amb l'equació següent:

$$\frac{D'}{D} = 1,5 \cdot \left(\frac{u_w^2}{g \cdot D} \right)^{0,069} \quad (\text{Eq. 4.39})$$

En aquest cas, com que la principal variable independent és el diàmetre, i aquest s'aproxima a partir de les imatges de l'accident, s'ha suposat que en el cas de que l'incendi es trobi sota els efectes del vent, el diàmetre observat és D' i no D , ja que D' seria el diàmetre que es podria observar externament.

A partir de l'equació 4.39 es calcula el diàmetre D a partir de la velocitat mitjana del vent i del diàmetre observat en l'incendi utilitzant mètodes numèrics:

$$D = 19,9 \text{ m}$$

Un cop calculat el diàmetre original que tindria el basal es pot calcular el paràmetre u_c utilitzant l'equació 4.34:

$$u_c = \left(\frac{9,81 \cdot 0,062 \cdot 19,9}{1,2} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,2 < 7,8 = u_w$$

El valor de u_c al ser superior al de u_w , es pot calcular el valor de u^* com:

$$u^* = \frac{u_w}{u_c} = \frac{7,8}{2,2} = 3,5$$

Finalment es pot calcular l'alçada de les flames aïllant el paràmetre H de l'equació 4.3:

$$H = 19,9 \cdot 7,74 \cdot \left(\frac{0,062}{1,2 \cdot \sqrt{9,81 \cdot 19,9}} \right)^{0,375} \cdot 3,5^{-0,1} = 16,6 \text{ m} \quad (\text{Eq. 4.40})$$

En paral·lel, es pot estimar l'alçada de les flames a partir de imatges de l'incendi, comparant la distància en la imatge amb alguna distància coneguda de l'entorn de l'incendi.

Si s'aproxima una alçada de les flames a partir de la imatge de l'incendi (Figura 4.14), s'obté que la distància entre les columnes del rack que no van col·lapsar (diàmetre de l'incendi) és de 240 píxels, que equival a 27,5 m (90 ft), i que la línia vertical que aproxima l'alçada mitjana de les flames mesura 240 píxels, que equival a 27,5 m. Per tant, s'observa a través de la imatge de l'accident com l'alçada mitjana de les flames pren el mateix valor que el diàmetre del basal en estat estacionari.

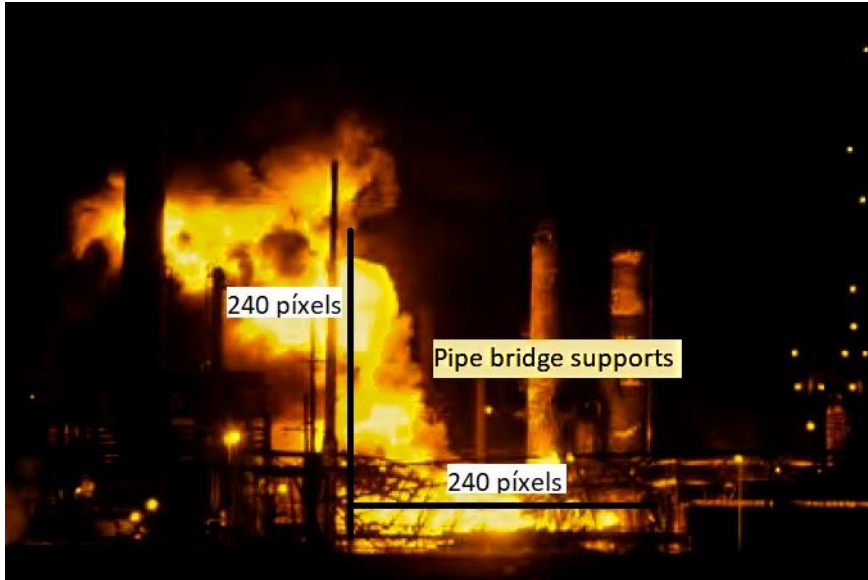


Figura 4.14. Imatge de l'incendi per al càlcul de l'alçada de les flames. (Font: [7])

Si es compara aquest valor amb l'obtingut a partir de la modelització anterior (16,6 m), hi ha una diferència entre les alçades de les flames de 10,9 m. Amb aquesta comparació s'observa que la diferència entre ambdós valors (el calculat i l'obtingut de les imatges), és molt gran, ja que l'alçada de les flames aproximada a partir de la imatge és 1,7 vegades més gran que la calculada a partir de la modelització. Això és probablement degut a la falta d'informació sobre les distàncies exactes i la geometria de l'incendi, i al desconeixement de la distància que hi havia realment entre el rack de canonades i el bassal, impossible de deduir amb precisió de les imatges disponibles.

Ara bé, cal tenir en compte la variació contínua que experimenten les flames d'un incendi de bassal degut a les seves turbulències. Si la fotografia de la Fig. 4.14 corresponia a un instant en el que les flames tenien no la seva alçada mitjana sinó la seva alçada màxima, això explicaria la diferència amb aquest valor i l'obtingut per els càlculs de la modelització.

Si es pren per bona l'aproximació de l'alçada de les flames obtinguda a partir de l'observació de la Fig. 4.14 (que és la dada realment disponible), es poden fer els càlculs en sentit invers per poder trobar una aproximació més acurada del cabal de la fuga de gasoil.

Prenent també com a bo el valor del diàmetre $D'=27,5$ m:

A partir de l'Eq.4.39:

$$\frac{27,5}{D} = 1,5 \cdot \left(\frac{7,8^2}{9,81 \cdot D} \right)^{0,069} ; D = 19,9 \text{ m}$$

Un cop obtingut el valor del diàmetre D i amb les dades obtingudes a partir de la imatge de l'incendi, es pot calcular el valor de la velocitat de combustió (m) substituint l'equació Eq. 4.37 dins de l'Eq. 4.38, de forma que queda:

$$\frac{H}{D} = 7,74 \cdot \left(\frac{m}{\rho_a \cdot \sqrt{g \cdot D}} \right)^{0,375} \cdot \left(\frac{u_w}{\left(\frac{g \cdot m \cdot D}{\rho_a} \right)^{\frac{1}{3}}} \right)^{-0,1}$$

$$\frac{27,5}{19,9} = 7,74 \cdot \left(\frac{m}{1,2 \cdot \sqrt{9,81 \cdot 19,9}} \right)^{0,375} \cdot \left(\frac{7,8}{\left(\frac{9,81 \cdot m \cdot 19,9}{1,2} \right)^{\frac{1}{3}}} \right)^{-0,1} ; m = 0,21 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Amb aquest resultat de m es comprova que el valor de u_c sigui inferior o igual a u_w , i que per tant, compleixi la condició de l'Eq. 4.34:

$$u_c = \left(\frac{9,81 \cdot 0,21 \cdot 19,9}{1,2} \right)^{\frac{1}{3}} = 3,2 < 7,8$$

Com que el resultat de u_c és inferior al de u_w (7,8), queda comprovat que el valor de m trobat a partir de l'alçada de les flames obtinguda a partir de la imatge és 0,21 kg/m²·s

Prenent aquest valor de m com a bo, es pot tornar a calcular el cabal màssic de la fuga de combustible en l'estat estacionari (G):

$$G = 0,21 \cdot \pi \cdot \frac{19,9^2}{4} = 65 \text{ kg s}^{-1}$$

El cabal obtingut a partir de les dades de la imatge de l'accident és superior en 28 kg/s al calculat anteriorment tenint en compte únicament les propietats del combustible i el diàmetre observat de les imatges de l'accident. La quocient de cabals obtinguts és de 1,75, el que significa que l'error comès en el càlcul del cabal és molt similar a l'error comès en l'alçada de les flames. Aquest gran error es pot assignar als mateixos motius que en el cas de l'error comès en el càlcul de l'alçada de les flames i a la incertesa ja comentada de l'alçada real (mitjana o màxima) de les flames en la Fig. 4.14.

4.4. Dispersió del núvol de clor

L'última part de l'accident, tal i com s'ha descrit anteriorment, és la fuga de 2,5 T de clor des de 3 tancs de 1 T capacitat cada un. Per poder calcular el perfil de concentracions, i l'abast del núvol de clor a l'atmosfera s'ha utilitzat el software informàtic *Aloha*, que permet veure d'una manera gràfica la dispersió del núvol de clor tenint en compte el tipus de fuga, les condicions mediambientals i la naturalesa del material alliberat.

Per poder dur a terme aquesta simulació s'ha hagut de fer unes quantes simplificacions per poder introduir les dades dins del programa:

- S'ha suposat un únic tanc de 3 T En comptes de 3 tancs d'una capacitat de 1 T de clor cada un.
- En el moment de la fuga, la velocitat del vent i la seva direcció eren constants (7,8 m Nord).
- Les condicions meteorològiques en el moment de la fuga eren les més favorables per que la dispersió fos màxima (cel ennuvolat, humitat relativa del 75%).
- El tanc tenia una capacitat de 3000 L i contenia un total de 2,5T de clor comprimit, una part del qual es trobava en estat líquid.
- La obertura de la fuga era circular, de 25 cm.
- El tanc es trobava al 80% de la seva capacitat.
- El cabal de la fuga va ser constant fins que es va acabar tot el contaminant del tanc.

Amb totes aquestes dades i simplificacions s'ha obtingut el següent resultat:

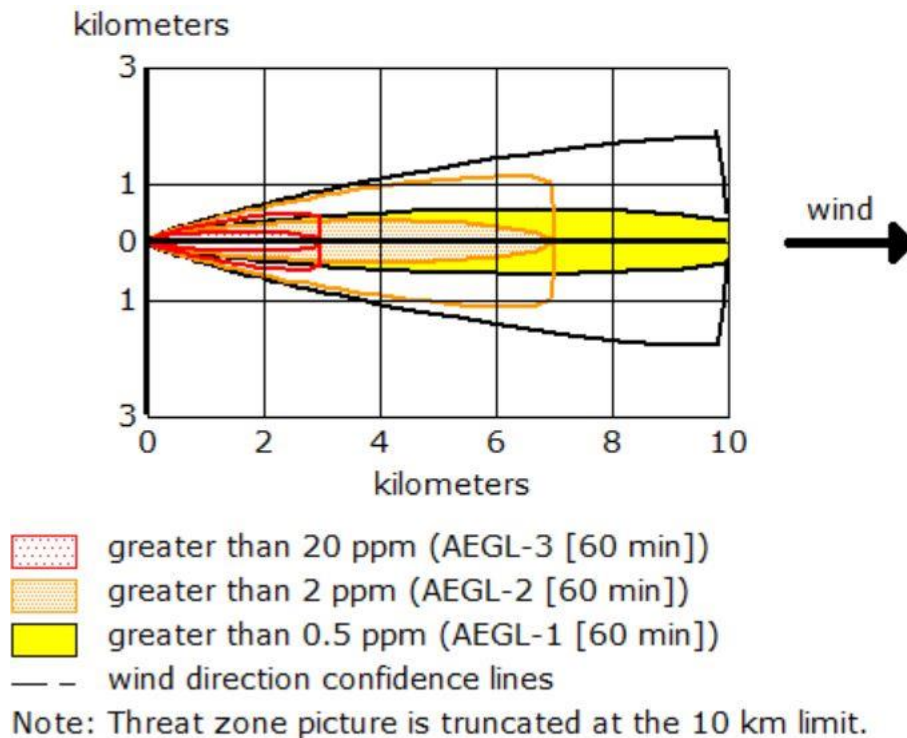


Figura 4.15. Gràfic de la dispersió del núvol de clor.

Com es pot veure en la figura anterior, l'abast del núvol de clor (concentració de 0,5 ppm) és major de 10 km en la direcció del vent. També es pot observar les concentracions aproximades del material tòxic a l'atmosfera, sent el límit d'exposició d'aquest de 0,5 ppm [23]. Per tant, aquesta dispersió és altament tòxica en els primers 7 km des de la fuga en la direcció del vent, però la seva toxicitat per al cos humà continua present fins a superats els 10 km. En l'eix perpendicular a la direcció del vent, es pot apreciar com arriba a un màxim d'aproximadament 1 km, quan l'eix de la direcció del vent es troba a 7 km. També es pot apreciar en la llegenda, com tots aquests valors són els valors de concentració i abast del núvol 60 min després que es produeixi la fuga.

A part dels perills per a les persones i els animals que comporta una dispersió de clor d'aquestes magnituds, també suposa un greu problema per al medi ambient. La majoria de productes clorats, són uns dels principals gasos que provoquen la degradació de la capa d'ozó. Aquests compostos actuen com a catalitzadors de la reacció de degradació de l'ozó, això implica que aquests compostos no es consumeixen durant la reacció, fet que fa que una poca quantitat d'aquests compostos puguin degradar una gran quantitat d'ozó.

Per falta d'informació d'aquesta part de l'accident no es poden comparar aquests resultats obtinguts amb valors o aproximacions reals de l'accident. L'únic que es menciona a l'informe oficial de la CSB és

que gràcies a una ràpida acció tant dels serveis d'emergència, com dels encarregats de la seguretat de la refineria, no hi va haver víctimes afectades per aquest núvol de clor.

Cal fer, però, la següent consideració: els programes de càlcul de dispersió de gasos (com l'utilitzat en el present cas) solen donar uns valors alts, que en la pràctica no s'assoleixen pràcticament mai. Les distàncies aquí calculades serien, doncs, les corresponents a la "pitjor" o més conservadora avaluació.

5. Anàlisi de l'impacte ambiental

L'anàlisi de l'impacte ambiental provocat per un accident com l'estudiat anteriorment és una part també important per l'estudi dels accidents greus. La majoria d'accidents són provocats per fuites de materials tòxics i/o inflamables que acaben a l'atmosfera provocant grans quantitats de contaminació.

En l'estudi del cas de la refineria aquí analitzant hi ha 3 grans accidents que van provocar l'alliberació de grans quantitats de contaminants a l'atmosfera: el doll de foc, que tot i que la seva combustió és molt més eficient que la combustió d'un incendi de basal, va generar grans quantitats de CO_2 com a resultat de la combustió del propà, l'incendi de basal, que va generar unes grans quantitats de fum tòxic degut a la mala combustió d'aquest per manca d'oxigen, i finalment, el cas més evident, la fuga de 2,5 tones de clor gas, que és un compost altament tòxic per als organismes i altament contaminant per el medi ambient.

Poc després de l'evacuació de tot el personal (15 min després de l'inici de l'incendi) de la refineria es van tallar els principals subministraments de gas i de combustible de la refineria per tal d'intentar aturar els grans incendis provocats per l'accident. No obstant això, a causa dels grans perills provocats per les nombroses fuites i la gran quantitat de productes tòxics que es troben en una instal·lació d'aquest tipus, no va ser possible extingir el foc fins el dia següent al vespre, 54 h després del seu inici [7].

Per poder aproximar doncs, les quantitats de contaminants alliberades per el doll de foc, s'ha suposat que aquest es va finalitzar quan es va tallar el subministrament de gas a la refineria, aproximadament uns 20 min després de l'inici del foc. Al tractar-se d'un doll de foc provocat per una fuga pràcticament pura de propà amb excés d'aire, es pot aproximar la quantitat de CO_2 alliberada de la següent forma:

$$34 \text{ kg } \text{C}_3\text{H}_8/\text{s} \cdot \frac{1 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_8}{44 \text{ kg } \text{C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{3 \text{ kmol } \text{CO}_2}{1 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{44 \text{ kg } \text{CO}_2}{1 \text{ kmol } \text{CO}_2} = 102 \text{ kg } \text{CO}_2/\text{s}$$

$$20 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{102 \text{ kg } \text{CO}_2}{1 \text{ s}} = 122400 \text{ kg } \text{CO}_2$$

En els 20 min que va durar l'incendi, es van generar 122,4 T de CO_2 que es van alliberar a l'atmosfera.

En el cas de l'incendi de basal és molt més complicat d'aproximar les quantitats de contaminants alliberades a l'atmosfera, ja que al tractar-se d'un incendi provocat per gasoil, la quantitat de compostos diferents implicats en la combustió és molt gran. Un altre problema que presenta aquest incendi per a aquest tipus d'anàlisi, és el de la desconeixença de quina quantitat de sutge (partícules sòlides aglomerades generades a causa de la falta d'oxigen en el procés de la combustió d'un combustible) es va generar degut a la mala combustió del gasoil [5]. No obstant això es pot aproximar

la quantitat de contaminants si es té en compte que en el gasoil els hidrocarburs predominants són hidrocarburs d'entre 10 i 15 carbonis (d'uns 12 de mitjana). Per poder fer un càlcul aproximat també s'ha suposat que la combustió d'aquests hidrocarburs va ser completa, és a dir, que tot el carboni procedent de l'hidrocarbur va passar a diòxid de carboni [24].

Agafant el valor del cabal de la fuga (G) calculat en l'apartat 4.3 s'obté:

$$20 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{37 \text{ kg}}{1 \text{ s}} = 44400 \text{ kg gasoil}$$

Si es suposa que en les 54 h que va durar l'incendi es van cremar el 85% d'aquest gasoil, i que tot el gasoil eren hidrocarburs de 12 carbonis, s'obté:

$$44400 \text{ kg} \cdot 0,85 \cdot \frac{1 \text{ kmol } C_{12}H_{26}}{170 \text{ kg}} \cdot \frac{12 \text{ kmol } CO_2}{1 \text{ kmol } C_{12}H_{26}} \cdot \frac{44 \text{ kg } CO_2}{1 \text{ kmol}} = 11721 \text{ kg } CO_2$$

Si la combustió hagués sigut completa i el gasoil únicament hagués contingut hidrocarburs simples de 12 carbonis, s'hagués generat unes 117 T de CO_2 per la combustió del bassal.

Conclusions

1. Comparant els diferents models del doll de foc, s'ha determinat que no es disposa de informació fidedigna suficient com per calcular el diàmetre de l'orifici de sortida del doll. No obstant això, s'ha determinat que suposant diferents diàmetres d'orifici obtinguts a partir de les imatges de l'accident, per a tots aquests diàmetres, la longitud de les flames és suficient com per arribar i sobrepassar la distància fins al rack de canonades que posteriorment va col·lapsar. Les flames del doll, al topar-se amb l'obstacle del rack es van veure altament reduïdes en la seva longitud.
2. A partir de dades de fluxos de calor obtinguts experimentalment, s'ha determinat que el rack de canonades podria haver col·lapsat en un temps inferior als 5 minuts.
3. Per al cas de la modelització de l'incendi de bassal, no s'ha pogut obtenir una dada precisa de l'alçada de les flames a causa de la insuficient informació sobre la geometria del bassal i sobre l'exactitud de les dades fotogràfiques. L'alçada calculada utilitzant els models és de 16,6 m, mentre que l'aproximada a partir de les imatges (que podria ser no la mitjana sinó la màxima) és de 27,5 m.
4. Per a la modelització de la dispersió del núvol de clor s'ha determinat que es va generar un núvol altament tòxic per als organismes de més de 10 km en el sentit del vent, on el major rang de concentració de clor es trobava dins dels primers 3 km. Novament per falta d'informació no s'ha pogut contrastar aquests resultats, que s'han de considerar conservadors.
5. Malgrat les imprecisions esmentades, aquest projecte ha posat de manifest la utilitat dels models matemàtics existents per al càlcul i la predicció dels efectes dels accidents greus com incendis i dispersions tòxiques.
6. També ha posat de manifest la importància que l'anàlisi de riscos pot tenir per a augmentar la seguretat de determinades instal·lacions industrials.

Anàlisi Econòmica

En aquest projecte hi ha dos costos molt diferenciats a tenir en compte:

Per una banda, el cost de l'accident associat a reparacions, multes per part del govern, i la indemnització del treballadors afectats per l'accident tant física com psicològicament.

Per altre banda, el cost associat a la realització del projecte, els costos d'enginyeria associats a la realització i a la supervisió i revisió d'aquest, i els softwares utilitzats.

Per al cas de l'accident en si, aquest li va costar a la companyia Valero més de 50 milions de dòlars de l'any 2007 [7].

En el cas dels costos associats a la realització del projecte, en primer lloc es troben els costos d'enginyeria, s'ha de tenir en compte les hores destinades a la realització del projecte i les hores destinades a la revisió i supervisió d'aquest. Aquestes dues activitats tenen costos diferents, ja que en per al cas de la realització del projecte el cost/hora és inferior al de la supervisió d'aquest.

En el cas dels softwares utilitzats, s'ha de tenir en compte l'ús del pac *Office*, tenint en compte el temps d'utilització d'aquest i l'ús d'un ordinador portàtil, tenint en compte també, tant el temps d'utilització com l'amortització d'aquest.

Hores de realització del projecte: 600h (20€/h); 12000€

Hores de supervisió del projecte: 50h (40€/h); 2000€

Microsoft Office: 99€/any (durada del projecte: 4 mesos); 33€

Ordinador: 750€ (amortització: 4 anys; durada del projecte: 4 mesos); 62,50€

En total, el cost associat a la realització del projecte és de 14095,50€.

Bibliografia

- [1] J. Casal, *Evaluation of the Effects and Consequences of Major Accidents in Industrial Plants*, second ed. Amsterdam : Elsevier Science, 2017.
- [2] *Risk Based Process Safety Overview*. 2014.
- [3] R. M. Darbra, A. Palacios, and J. Casal, "Domino effect in chemical accidents: main features and accident sequences," *J. Hazardous Mater.*, vol. 183, 2010.
- [4] M. Gómez-Mares, L. Zárate, and J. Casal, "Jet fires and the domino effect," *Fire Saf. J.*, vol. 43, 2008.
- [5] H. Omidvarborna, A. Kumar, and D.-S. Kim, "Recent studies on soot modeling for diesel combustion," *ELSEVIER*, 2014. [Online]. Available: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271969/1-s2.0-S1364032115X00050/1-s2.0-S1364032115002890/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEEEaCXVzLWVhc3QtMSJIMEYCIQDEo9FenihoFJLPZ0DNkgVP9d7ZND98tBneM0vTrM%2FqWAIhAK4bpeHh2CeCW5EMNJJk3tdu6TrB0hVeQx3niT2RiQ.> [Accessed: 28-Dec-2019].
- [6] O. US EPA, "Hazardous Waste."
- [7] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "Investigation Report of Fire At Valero – McKee Refinery 2007" , 2007.
- [8] "Texas, USA - Climate data and average monthly weather | Weather Atlas." [Online]. Available: https://www.weather-us.com/en/texas-usa-climate#climate_text_6. [Accessed: 07-Dec-2019].
- [9] J. Casal, *Evaluation of the effects and consequences of major accidents in industrial plants*. Amsterdam : Elsevier Science, 2008.
- [10] "Texas Average Wind Speed City Rank." [Online]. Available: <http://www.usa.com/rank/texas-state--average-wind-speed--city-rank.htm>. [Accessed: 08-Oct-2019].
- [11] G. A. Chamberlain, "Developments in design methods for predicting thermal radiation from flares," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 65:4, pp. 299–309, 1987.
- [12] "Perfiles estructurales - Vigas | Grupo Hierros Alfonso." [Online]. Available: <https://www.grupohierrosalfonso.com/productos/perfiles-estructurales-vigas.html>. [Accessed: 10-Dec-2019].
- [13] "Tabla Perfiles Metálicos IPE | Tabla Perfiles metálicos." [Online]. Available: <https://www.tablaperfilesmetalicos.com/tabla-perfiles-metalicos-ipe/>. [Accessed: 03-Dec-2019].
- [14] J. Casal, "Incendios y efecto domino." 2019.
- [15] "Comportamiento del Acero con la Temperatura." [Online]. Available: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn107.html>. [Accessed: 06-Dec-2019].
- [16] Jones, "Properties of gas oil," 1998. [Online]. Available: https://www.gdjones.co.uk/Content/UserFiles/files/TDS_GasOil.pdf. [Accessed: 11-Nov-2019].
- [17] "SAFETY DATA SHEET Product name Other means of identification Section 1. Identification SDS # Product use Fuel for marine engines."
- [18] "Heat values of various fuels - World Nuclear Association." [Online]. Available: <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>. [Accessed: 24-Oct-2019].

- [19] C. 25 Ch and O. (Ch, "Chemical Formula C 4 to C 12 C 3 to."
- [20] R. Bubbico, G. Dusserre, and B. Mazzarotta, "Calculation of the Flame Size from Burning Liquid Pools," in *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 2016, vol. 53.
- [21] "Texas Average Wind Speed City Rank." [Online]. Available: <http://www.usa.com/rank/texas-state--average-wind-speed--city-rank.htm>. [Accessed: 11-Nov-2019].
- [22] S. Grossel, "Book review," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 20, no. 2, pp. 184–185, 2007.
- [23] T. linde Group, "Ficha de seguridad del cloro." [Online]. Available: https://www.abellolinde.es/es/images/FDS-10021781-01-00-ES_tcm316-89363.pdf. [Accessed: 26-Dec-2019].
- [24] "Diésel, óxidos de nitrógeno y el caso Volkswagen | Química, aire y ambiente | SciLogs | Investigación y Ciencia." [Online]. Available: <https://www.investigacionyciencia.es/blogs/fisica-y-quimica/39/posts/diel-xidos-de-nitrgeno-y-el-caso-volkswagen-13617>. [Accessed: 29-Dec-2019].
- [25] "Mach number | Description & Facts | Britannica." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/Mach-number>. [Accessed: 22-Nov-2019].

